Zur Spektrochemie hydroaromatischer Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Marburg :: :: vorgelegt von

Robert Hinterseber

:: aus Imst in Tirol ::

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Marburg 1914

Buchdruckerei Hans Adler, Inh. E. Panzig & Co., Greifswald.

Von der Fakultät angenommen am 16. Januar 1914.

Berichterstatter: Geheimrat Prof. Dr. von Auwers.

Meinen lieben Eltern!

Auf dem Gebiete der hydroaromatischen Verbindungen besitzen wir in der Spektrochemie eine physikalisch-chemische Methode, welche bei Konstitutionsbestimmungen in vielen Fällen unentbehrlich geworden ist.

Besonders gilt dies für das Gebiet der hydroaromatischen Verbindungen, da hier die Bestimmung der Konstitution auf rein chemischem Wege bekanntlich häufig äußerst schwierig oder zur Zeit gar unmöglich ist. Um aber die Spektrochemie zu einem zuverlässigen Hilfsmittel bei der Erforschung der Struktur hydroaromatischer Körper aller Art zu machen, ist es erforderlich, das spektrochemische Verhalten dieser Verbindungen, und zwar zunächst der einfachsten möglichst vollständig zu bestimmen. Denn je genauer man die verschiedenen Einflüsse kennt, die Eigentümlichkeiten der Struktur auf das optische Verhalten eines Körpers ausüben können, um so sicherer kann man umgekehrt aus den optischen Werten Schlüsse auf die Konstitution des Körpers ziehen.

Beiträge hierzu bringt der erste Teil der folgenden Arbeit, in dem die spektrochemischen Konstanten einer Anzahl einfacher cyklischer Alkohole, Ketone und Kohlenwasserstoffe an möglichst reinen Präparaten und mit möglichster Genauigkeit bestimmt wurden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der chemischen und spektrochemischen Untersuchung einiger alkylierter Cyklohexadiene und Cyklohexadiencarbonsäuren.

I.

Einfache hydroaromatische Verbindungen.

A. Theoretischer Teil.

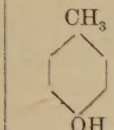
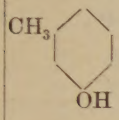
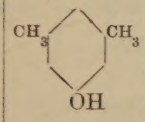
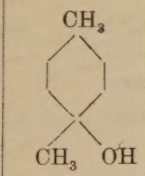
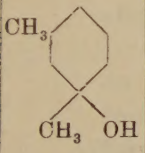
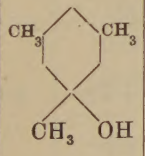
Auf bequeme Weise lassen sich 1,5 Diketone der aliphatischen Reihe in aromatische Derivate überführen. Kondensiert man nach Knoevenagel[1]) 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Acetaldehyd, beide Substanzen frisch im Vakuum destilliert, in einer Kältemischung mit Diaethylamin, so erhält man ein 1,5 Diketon, den Aethylidenbisacetessigester. Läßt man auf den gewonnenen Ester konz. Schwefelsäure als wasserabspaltendes Mittel einwirken, so vollzieht sich die Bildung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringens. Zugleich wirkt die Schwefelsäure auf den primär gebildeten Säureester verseifend. Man erhält unter Kohlensäureabspaltung 1,3-Dimethylcyklohexen-3-on-5. Das Keton ließ sich mit Natrium und absolutem Alkohol zum sekundären, hydrierten Alkohol reduzieren. Der Versuch, das Keton nach der vereinfachten Reduktionsmethode mit Gummi arabicum als Schutzkolloid nach Skita[2]) zu reduzieren, fiel unbefriedigend aus. Aus dem Keton erhielt man mittels Grignard'scher Reaktion den tertiären, trimethylierten Alkohol.

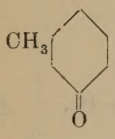
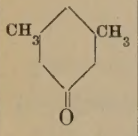
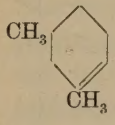
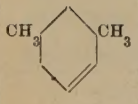
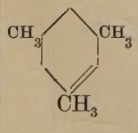
Ferner wurden p- und m-Methylcyklohexanole untersucht, welche man käuflich von Poulenc Frères bezog.

---

[1]) A. **281**, 25, 143.
[2]) B. **42**, 1627; **43**, 3393; **44**, 2862.

Zusammenstellung der physikalischen Konstanten.

Nr.	Strukturformel	Sdp.	Sdp.$_{12}$	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma\beta - \Sigma\alpha$	$E\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$
1		75°(12 mm)	75°	0 920	1.4548	1.4571	− 0.07	− 0.07	± 0%	± 0%
2		77°(14 mm)	75°	0.923	1.4541	1.4564	− 0.15	− 0.15	+ 4%	± 0%
3		83°(12 mm)	83°	0.898	1.4526	1.4550	+ 0.17	+ 0.17	+ 4%	+ 2%
4		71°(12 mm)	71°	0.909	1,4549	1.4571	− 0.06	− 0.06	+ 5%	+ 2%
5		80°(21 mm)	71°	0.905	1.4531	1.4554	− 0.03	− 0.03	± 0,0°	+ 1%
6		84°(15 mm)	81°	0.890	1.4508	1.4533	+ 0.07	+ 0.08	+ 4%	+ 3%

Nr.	Strukturformel	Sdp.	Sdp.12"	d_4^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma\beta - \Sigma a$	$E\Sigma\gamma - \Sigma a$
7		56° (10.5°)	58°	0.916	1.4429	1.4452	+0.23	+0.22	+2%	+4%
8		60° (15")	57°	0.918	1.4432	1.4454	+0.17	+0.17	+4%	+1%
9		71° (12")	71°	0.896	1.4411	1.4453	+0.38	+0.38	+5%	+4%
10		125° (751")	Sdp.760" 126°	0.800	1.4420	1.4462	+0.13	+0.12	+3%	+2%
11		125° (760")	125°	0.802	1.4437	1.4464	+0.07	+0.07	+3%	+2%
12		127° (760")	127°	0.798	1.4407	1.4433	+0.13	+0.14	+3%	+1%
13		140° (757")	140°	0.798	1.4431	14459	+0.30	+0.31	+5%	+6%

Die Alkohole mußten mit Semikarbazidchlorhydrat von beigemengtem Keton befreit werden. Nach Oxydation mit Beckmann'scher Mischung gewann man die entsprechenden Ketone, welche mittels Grignard'scher Reaktion dimethylierte, tertiäre Alkohole lieferten.

Aus allen Alkoholen ließen sich durch Wasserabspaltung die zugehörigen Kohlenwasserstoffe darstellen.

Um die einzelnen Konstanten bequem vergleichen zu können, ist eine tabellarische Übersicht auf S. 7 und 8 gegeben.

Betrachten wir zunächst in der Tabelle die Gruppe der Alkohole. Die Werte der spezifischen Refraktion weisen kleine Depressionen auf, welche jedoch innerhalb der Fehlergrenze liegen. Diese Erscheinung rührt nicht etwa von einem Feuchtigkeitsgehalte der Präparate her, da gerade auf sorgfältiges Trocknen besonderen Wert gelegt wurde. Eigens angestellte Trocknungsversuche mit Wasserstoffgas, das durch 2 Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure geleitet wurde, zeigten, daß erst nach 5 stündigem Durchleiten die Winkelablesungen konstant blieben.

Sind aber die Substituenten im Molekül verteilt, so treten an Stelle der Depressionen kleine Exaltationen, wie aus den Werten der Refraktion der Alkohole unter Rubrik 3 und 6 zu ersehen ist.

Die Werte der spezifischen Dispersion sind ganz normal. Die Stellungsisomeren zeigen in den Siedepunkten schöne Übereinstimmung. Ebenso stimmen die Dichten und Brechungsindices stellungsisomerer Körper recht gut überein.

Ein Überblick über die Gruppe der Ketone lehrt, daß an Stelle der Depressionen für die Werte der spezifischen Refraktion kleine Exaltationen getreten sind. Die Werte der spezifischen Dispersion sind ganz normal. Die Siedepunkte sind niedriger als bei den Alkoholen; desgleichen die Dichten und Brechungsindices. Auch zeigen die stellungsisomeren Ketone betreffs Siedepunkte, Dichten und Brechungsindices gute Übereinstimmung.

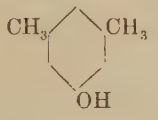
Was die Kohlenwasserstoffe betrifft, sind die Werte der spezifischen Refraktion etwas erhöht, jedoch innerhalb der

Fehlergrenze. Die Werte der spezifischen Dispersion sind normal. Ferner bestätigt sich die alte Erfahrung, daß Stellungsisomere so gut wie gleiche Siedepunkte, Dichten und Brechungsindices haben. Beim 1,3,5-Dimethylcyklohexen-5 sind die Werte der spezifischen Refraktion und der spezifischen Dispersion gegenüber den mono- und dimethylierten Kohlenwasserstoffen etwas erhöht. Desgleichen liegt der Siedepunkt höher.

B. Experimenteller Teil.

Das nach der Knoevenagel'schen Synthese gewonnene 1,3-Dimethylcyklohexen-3-on-5 wurde in Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion ging unter 11 mm bei 92-97° über.

1,3-Dimethyl-cyklohexanol-5.



14 g 1,3-Dimethyl-cyklohexen-3-on-5 wurden in 300 g absolutem Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Durch einen weiten Rückflußkühler setzte man 30 g Natrium in kleinen Scheibchen zu. Die Reaktion ging sehr stürmisch vor sich. Nachdem man den Alkohol abdestilliert und den Rückstand mit Aether aufgenommen hatte, schüttelte man zum Entfernen von beigemengtem Alkohol mit Wasser durch und trocknete dann über entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Aethers ging der Alkohol unter 11 mm bei 84.5—86.5° über. Da er noch ungesättigt war, oxydierte man ihn mit wässeriger 2%iger Permanganatlösung. Ein kleiner Überschuß ließ sich mit schwefliger Säure entfernen. Man trieb darauf den Alkohol mit Wasserdampf über, ätherte das Destillat aus und trocknete über wasserfreiem Natriumsulfat. Der Alkohol[1]) ging nunmehr unter 11 mm bei 82—84° über. Die Ausbeute betrug 11 g.

[1]) A. **289**, 143. - Knoevenagel erhielt 1,3-Dimethylcyklohexanol-5 durch Reduktion von 1,3-Dimethylcyklohexen-3-on-5 mit Natrium und Alkohol.

Die Werte seines Präparates sind:

$d_4^{20.5} = 0.9007$, daraus $d_4^{19.9} = 0.9008$.

$n_4^{20.5} = 1.4539$, daraus $n_D^{19.9} = 1.4536$.

$M_D = 38.48$. $Sdp._{15} = 83°$.

0.3024 g Subst.: 0.8255 g CO_2; 0.3504 g H_2O.

$C_8H_{16}O$. Ber. 74.9% C; 12.6% H.

Gef. 74.5% C; 13.0% H.

$Sdp._{11}$ = 82-84°. d_4^{20} = 0.8975. n_α^{20} = 1.45211;

Molg. = 128.1. $d_4^{19.9}$ = 0.8976. n_D^{20} = 1.45448.

n_α = 1.45216; n_D = 1.45453;

n_β = 1.46019; n_γ = 1.46510 bei 19.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O$	38.30	38.47	0.57	0.95
Gef.	38.51	38.69	0.59	0.95
EM	+0.21	+0.22	+0.02	+0.02
EΣ	+0.16	+0.17	+4%	+2%

Nach der Untersuchung leitete man 3 Stunden einen sorgfältig getrockneten Kohlensäurestrom durch das Präparat. Der Alkohol wurde nochmals im Vakuum destilliert und ging unter 12 mm bei 82—85° über.

d_4^{20} = 0.8991. n_α^{20} = 1.45323.

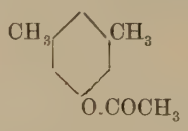
Molg. = 128.1. $d_4^{18.4}$ = 0.9004. n_D^{20} = 1.45550.

n_α = 1.45395; n_D = 1.45550;

n_β = 1.46208; n_γ = 1.46683 bei 18.4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O$	38.30	38.47	0.57	0.93
Gef.	38.52	38.69	0.60	0.94
EM	+0.22	+0.22	+0.03	+0.01
EΣ	+0.17	+0.17	+5%	+1%

1,3-Dimethyl-cyklohexanol-essigester-5.



5 g 1,3-Dimethyl-cyklohexanol-5 wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückflußkühlung zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Zersetzen des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Soda wurde das Rohprodukt mit

Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers ging die Hauptmenge unter 12 mm bei 82—85° über. Zur vollständigen Veresterung ließ man nochmals 10 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden einwirken. Der Ester wurde nach dem eben beschriebenen Verfahren aufgearbeitet. Er destillierte unter 12 mm bei 84—85° über.

0.2779 g Subst.: 0.8255 g CO_2; 0.3504 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. 70.6% C; 10.6% H.

Gef. 70.6% C; 11.0% H.

$Sdp._{12} = 84-85°$. $d_4^{20} = 0.9279$. $n_\alpha^{20} = 1.43535$.

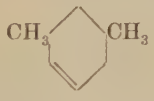
Molg. = 170.1. $d_4^{20.2} = 0.9277$. $n_D^{20} = 1.43758$.

$n_\alpha = 1.43526$; $n_D = 1.43758$;

$n_\beta = 1.44312$; $n_\gamma = 1.44771$ bei 20.2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	47.62	47.83	0.73	1.18
Gef.	47.87	48.09	0.75	1.19
EM	+0.25	+0.26	+0.02	+0.01
EΣ	+0.15	+0.15	+3%	+1%

1,3-Dimethyl-cyklohexen-5.



Man gab in ein Fraktionierkölbchen 7 g Phosphorpentoxyd und ließ darauf 14 g 1,3-Dimethylcyklohexanol-5 aus einem Tropftrichter unter Umschütteln langsam zufließen. Nachdem die Reaktion beendet war, destillierte man den Kohlenwasserstoff in einen kleinen vorgelegten Scheidetrichter über. Das Destillat wurde mit Soda durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit einigen Körnchen Chlorcalcium im Scheidetrichter getrocknet. Unter 760 mm ging der

Kohlenwasserstoff[1]) bei 125—128° über. Die Ausbeute betrug 9 g.

0.2528 g Subst.: 0.8077 g CO_2; 0.2947 g H_2O.
C_8H_{14} Ber. 87.2% C; 12.8% H.
Gef. 87.1% C; 13.0% H.

Sdp. 760 = 125 — 128°. I. d_4^{20} = 0.7983. n_α^{20} = 1.44103.

Molg. 110.1. $d_4^{19.6}$ = 0.7986. n_D^{20} = 1.44353.

n_α = 1.44121; n_D = 1.44371;

n_β = 1.45065; n_γ = 1.45616 bei 19,6°.

II. Sdp. 760 = 125 — 128°. d_4^{20} = 0.7983. n_α^{20} = 1.44036.

$d_4^{19.6}$ = 0.7986, daraus $d_4^{21.1}$ = 0.7974. n_D^{20} = 1.44311.

n_α^{20} = 1.44086; n_D = 1.49361;

n_β = 1,45020; n_γ = 1.45387 bei 21,1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}	36.28	36.48	0.66	1.06
Gef. I.	36.42	36.60	0.68	1.07
II.	36.45	36.65	0.67	1.07
EM (im Mittel)	+0.15	+0.16	+0.02	+0.01
EΣ (im Mittel)	+0.14	+0.15	+2%	+1%

1-Methyl-cyklohexanol-4.

Das von Poulenc Frères bezogene Handelsprodukt wurde optisch untersucht. Da es geringe Mengen Keton enthielt, wurde es mit Semicarbazidchlorhydrat gereinigt. Bevor man den Alkohol überdestillierte, leitete man 5 Stunden

[1]) A. **297**, 165. 1,3-Dimethyl-cyklohexen-5 erhielt bereits Knoevenagel aus 1,3-Dimethyl-cyklohexanol-5.
Die Werte seines Präparates sind:
Korr. $Sdp._{760}$ = 124—125°. M_D = 36.62.
d_4^{18} = 0.8005, daraus $d_4^{20.2}$ = 0.7987.
n_D^{18} = 1.443, daraus $n_D^{20.2}$ = 1.444.

einen sorgfältig getrockneten Luftstrom, sodann kurze Zeit einen gut getrockneten Wasserstoffstrom durch das Präparat. Der Alkohol ging unter 12 mm bei 74.7—75.2° über.

I. Käuflicher Alkohol.

$d_4^{20} = 0.9181$. Molg. 114.1. $n_\alpha^{20} = 1.45626$.

$d_4^{20.7} = 0.9175$. $n_D^{20} = 1.45864$.

$n_\alpha = 1.45595$; $n_D = 1.45833$.

$n_\beta = 1.46406$; $n_\gamma = 1.46897$ bei 20.7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O$	33.77	33.85	0.50	0.82
Gef.	33.80	33.95	0.52	0.83
EM	+0.09	+0.10	+0.02	+0.01
EΣ	+0.08	+0.09	+4%	+1%

II. Gereinigter Alkohol.

$Sdp._{12} = 74.7—75.2°$. $d_4^{20} = 0.9203$. $n_\alpha^{20} = 1.45478$.

Molg. 114.1. $d_4^{22.5} = 0.9183$. $n_D^{20} = 1.45706$.

$n_\alpha = 1{,}45366$; $n_D = 1.45594$;

$n_\beta = 1\,46160$; $n_\gamma = 1.46651$ bei 22.5°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O$	33.71	33.85	0.50	0.82
Gef.	33.63	33.77	0.50	0.80
EM	−0.08	−0.08	+0.00	−0.02
EΣ	−0.07	−0.07	+0%	−2%

1-Methyl-cyklohexanon-4.

[1]) Sabatier und A. Mailhe (C. **1907, I,** 1696) stellten bereits den Alkohol dar und fanden folgende Werte:

$d_4^{14} = 0.924$, daraus $d_4^{22.5} = 0.9172$.

$n_D^{20} = 1.462$, daraus $n_D^{22.5} = 1.466$.

$M_D = 34.45$.

50 g 1-Methyl-cyklohexanol-4 wurden mit Beckmannscher[1]) Mischung oxydiert. Mengenverhältnisse:

26.3 g Kaliumbichromat. (1 Mol.)

25 g konz. Schwefelsäure (4 Mol.) in 118 g Wasser.

Man trieb darauf das Keton mit Wasserdampf über, ätherte das Destillat aus und trocknete über Chlorcalcium. Das Keton ging unter 12 mm bei 63—65° über. 10 g Keton führte man in das Semikarbarzon über, zersetzte es mit 30%iger Schwefelsäure, trieb das Keton mit Wasserdampf über und arbeitete es in bekannter Weise auf. Vor der Destillation leitete man 4 Stunden einen gut getrockneten Wasserstoffstrom durch das Präparat. Das Keton[2]) ging unter 10—11 mm bei 55.8—56.4° über.

$d_4^{20} = 0.9157$. $n_\alpha^{20} = 1.44288$.

Molg. 112.1. $d_4^{24.4} = 0.9122$. $n_D^{20} = 1.44518$.

$n_\alpha = 1.44092$; $n_D = 1.44322$;

$n_\beta = 1.44918$; $n_\gamma = 1.45413$ bei 24.35°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O$		32.19	32.34	0.51	0.80
	Gef.	32.45	32.59	0.52	0.84
	EM	+0.26	+0.25	+0.01	+0.04
	E%	+0.23	+0.22	+2%	+4%

1,4-Dimethyl-cyklohexanol-4.

[1]) Beckmann, A. **250**, 325.

[2]) P. Sabatier und A. Mailhe (C. **1907**, I, 1696) fanden für das Keton folgende Werte:

$d_4^{13} = 0.9235$, daraus $d_4^{24.35} = 0.9144$.

$n_D^{13} = 1.452$, daraus $n_D^{24.35} = 1.457$.

$M_D = 33.39$.

Wallach (A. **346**, 251) fand: $d^{20} = 0.914$, daraus $d_4^{20} = 0.912$, und $n_D^{20} = 1.44345$.

Angewandt wurden:

12 g 1-Methylcyklohexanon-4.

20 g Jodmethyl (Theorie: 15.5 g).

3 g Magnesiumspäne. (Theorie: 2.5 g).

Die Grignard'sche Reaktion ging gut vor sich. Man arbeitete den Alkohol in der üblichen Weise auf. Vor der Destillation leitete man einen gut getrockneten Wasserstoffstrom durch das Präparat und destillierte den Alkohol zweimal im Vakuum über. Er ging unter 12 mm bei 70—72° über.

$d_4^{20} = 0.9089$. $d_4^{23.9} = 0.9060$. $n_\alpha^{20} = 1.45492$.

Molg. 128.1. $n_D^{20} = 1.45710$.

$n_\alpha = 1.45317$; $n_D = 1.45534$;

$n_\beta = 1.46141$; $n_\gamma = 1.46622$ bei 23.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O$	38.30	38.47	0.57	0.93
Gef.	38.23	38.39	0.60	0.95
EM	−0.07	−0.08	+0.03	+0.02
EΣ	−0.06	−0.06	+5%	+2%

1,4-Dimethyl-cyklohexen-4.

In ein Fraktionierkölbchen gab man 7 g Phosphorpentoxyd und ließ dann 14 g 1,4-Dimethylcyklohexanol-4 aus einem kleinen Tropftrichter unter Umschütteln langsam zufließen. Der Kohlenwasserstoff wurde, wie bereits oben beschrieben, aufgearbeitet. Man destillierte ihn zweimal über Natrium. Er ging unter 751 mm bei 124—126° über.

$d_4^{20} = 0.8001$. $n_\alpha^{20} = 1.44202$.

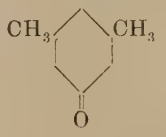
Molg. 110.1. $n_D^{20} = 1.44462$.

$d_4^{22.4} = 0.7982$, daraus $d_4^{22} = 0.7985$.

$n_\alpha = 1.44112$; $n_D = 1.44372$;
$n_\beta = 1.45056$; $n_\gamma = 1.45626$ bei 22.0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}	36.28	36.48	0.66	1.06
Gef.	36.42	36.61	0.68	1.08
EM	+0.14	+0.13	+0.02	+0.02
EΣ	+0.13	+0.12	+3%	+2%

1,3-Dimethyl-cyklohexanon-5.



24 g 1,3-Dimethyl-cyklohexen-3-on-5 wurden in 300 g absolutem Alkohol gelöst. Man erhitzte zum Sieden und setzte 40 g Natrium in kleinen Scheibchen zu. Mit denselben Mengenverhältnissen reduzierte man eine zweite Portion. Da das erhaltene Produkt ungesättigt war, gab man beide Teile zusammen und reduzierte nochmals mit 40 g Natrium in 300 g absolutem Alkohol. Darauf destillierte man den Alkohol ab und verarbeitete das erhaltene Produkt in bekannter Weise weiter. Zunächst oxydierte man mit einer 2%igen Permanganatlösung. Das Ende der Oxydation ließ sich leicht an einer Auslaufprobe auf Filterpapier erkennen. Ein kleiner Überschuß an Permangat wurde mit schwefliger Säure entfernt. Man trieb den Alkohol mit Wasserdampf über, ätherte das Destillat aus, entfernte etwas mitgerissene schweflige Säure mit Soda. Den erhaltenen Alkohol oxydierte man mit der Beckmann'schen Mischung. Mengenverhältnisse:

22 g 1,3-Dimethylcyklohexanol-5,
13 g Kaliumbichromat,
18 g konz. Schwefelsäure in 60 g Wasser.

Nach Beendigung der Oxydation trieb man das Keton mit Wasserdampf über, ätherte das Destillat aus und trocknete über Chlorcalcium. Das Keton ging unter 12 mm bei

70—72° über. Um sicher zu sein, daß dem Keton kein Alkohol beigemengt ist, wurde es über das Semikarbazon gereinigt. Nochmals im Vakuum überdestilliert, ging es unter 12 mm bei 70—72° über.

I. Ursprüngliches Präparat.

$Sdp._{12} = 70-72°$. $d_4^{20} = 0.8957$. $n_\alpha^{20} = 1.44292$.
Molg. 126.1. $d_4^{27.1} = 0.8900$. $n_D^{20} = 1.44533$.
$n_\alpha = 1.43972$; $n_D = 1.44213$;
$n_\beta = 1.44800$; $n_\gamma = 1.45276$ bei 27.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O$	36.79	36.95	0.58	0.93
Gef.	37.32	37.50	0.61	0.96
EM	+0.53	+0.55	+0.03	+0.03
EΣ	+0.42	+0.44	+5%	+3%

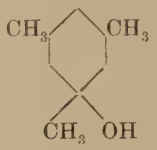
II. Über das Semikarbazon gereinigtes Präparat[1]).

$Sdp._{12} = 70-72°$. $d_4^{20} = 0.8949$. $n_\alpha^{20} = 1.44063$.
$d_4^{24.55} = 0.8917$. $n_D^{20} = 1.44304$
$n_\alpha = 1.43861$; $n_D = 1.44102$,
$n_\beta = 1.44700$; $n_\gamma = 1.45197$ bei 24.55°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O$	36.79	36.95	0.58	0.93
Gef.	37.17	37.35	0.61	0.97
EM	+0.38	+0.40	+0.03	+0.04
EΣ	+0.33	+0.31	+5%	+4%

[1]) Knoevenagel (A. 297, 163) gibt für sein Keton folgende Werte an:
Korr. $Sdp._{760} = 181-182°$. $M_D = 37.80$.
$d_4^{17} = 0.8994$, daraus $d_4^{24.35} = 0.8938$.
$n_D^{17} = 1.4450$, daraus $n_D^{24.55} = 1.4484$

1,3,5-Trimethyl-cyklohexanol-5.



Mengenverhältnisse:
9.5 g 1,3-Dimethyl-cyklohexanon-5.
2 g Magnesiumspäne (Theorie: 1.83 g).
15 g Jodmethyl (Theorie: 11.68 g).

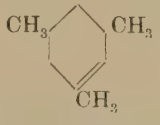
Die Aufarbeitung des Alkohols erfolgte in bekannter Weise. Vor der Destillation leitete man 5 Stunden durch das Präparat einen sorgfältig getrockneten Wasserstoffstrom. Unter 15 mm ging der Alkohol bei 83—85° über.

0.3143 g Subst : 0,8770 g CO_2; 0.3637 g H_2O.
$C_9H_{18}O$. Ber. 76.0% C; 12.8% H.
Gef. 76.1% C; 12.9% H.

$Sdp._{15} = 83-85°$. $d_4^{20} = 0.8904$, $n_\alpha^{20} = 1.45079$.
Molg. 142.14 $d_4^{24.75} = 0.8861$. $n_D^{20} = 1.45329$.
$n_\alpha = 1.44865$; $n_D = 1.45115$;
$n_\beta = 1.45674$; $n_\gamma = 1.46160$ bei 24.75°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{18}O$	42.90	43.08	0.64	1.04
Gef.	43.00	43.20	0.67	1.07
EM	+0.10	+0.12	+0.03	+0.03
EΣ	+0.07	+0.08	+4%	+3%

1,3,5-Trimethyl-cyklohexen-5.



An 12 g 1,3,5-Trimethyl-cyklohexanol-5 wurde mit 6 g Phosphorpentoxyd in bekannter Weise die Wasserabspaltung

vorgenommen. Der Kohlenwasserstoff wurde zweimal über einigen Natriumscheibchen destilliert.

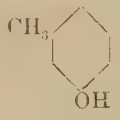
Er ging unter 757 mm bei 139—141° über.

0.2789 g Subst.: 0.8900 g CO_2; 0.3290 g H_2O.
C_9H_{16}. Ber. 87.0% C; 13.0% H.
Gef. 87.0% C; 13.2% H.

$Sdp._{757} = 139—141°$. $d_4^{20} = 0.7983$. $n_\alpha^{20} = 1.44314$.
Molg. 124.1. $d_4^{24.7} = 0.8129$. $n_D^{20} = 1.44590$.
$n_\alpha = 1.44102$; $n_D = 1.44378$;
$n_\beta = 1.45057$; $n_\gamma = 1.45638$ bei 24.7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{16}	40.88	41.09	0.73	1.17
Gef.	41.25	41.47	0.77	1.24
EM	+0.37	+0.38	+0.04	+0.07
EΣ	+0.30	+0.31	+5%	+6%

1-Methyl-cyklohexanol-3.



Der Alkohol wurde von Poulenc Frères bezogen. Man untersuchte ihn zunächst im rohen Zustande. Nachdem er mit Semikarbazidchlorhydrat von eventuell beigemengten Keton gereinigt worden war, wurden nochmals die refraktometrischen Konstanten bestimmt. Vor der Destillation wurde 3 Stunden durch das Präparat ein sorgfältig getrockneter Wasserstoffstrom geleitet. Der Alkohol ging unter 14 mm bei 76—78° über.

I. Käuflicher Alkohol.

$d_4^{20} = 0.9817$. $n_\alpha^{20} = 1.45694$.
Molg. 114.1 $d_4^{24.35} = 0.9152$. $n_D^{20} = 1.45931$.
$n_\alpha = 1.45497$; $n_D = 1.45931$;
$n_\beta = 1.46319$; $n_\gamma = 1.46819$ bei 24.35°.

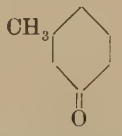
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O$	33.71	33.85	0.50	0.82
Gef.	33.54	33.68	0.52	0.82
EM	−0.17	−0.17	+0.02	±0
EΣ	−0.15	−0.15	+4%	±0%

II. Gereinigter Alkohol[1]).

$Sdp._{14} = 76-78°$. $d_4^{20} = 0.9228$. $n_\alpha^{20} = 1.45410$.
Molg.. 114.1. $n_D^{20} = 1.45637$.
$d_4^{24.6} = 0.9179$, daraus $d_4^{24.3} = 0.9182$.
$n_\alpha = 1.45217$; $n_D = 1.45444$;
$n_\beta = 1.46031$; $n_\gamma = 1.46502$ bei 24.3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O$	33.71	33.85	0.50	0.82
Gef.	33.54	33.68	0.52	0.82
EM	−0.17	−0.17	+0.02	±0
EΣ	−0.15	−0.15	+4%	±0%

1-Methyl-cyklohexanon-3.



30 g 1-Methyl-cyklohexanol-3 wurden mit der Beckmann'schen Mischung oxydiert. Angewandt wurden 20 g Kaliumbichromat und 36 g konz. Schwefelsäure in 89 g Wasser gelöst. Die Verarbeitung des Ketons erfolgte in der oben beschriebenen Weise. 10 g führte man in das Semikarbazon über und arbeitete es in der üblichen Weise auf. Vor der Destillation leitete man einen gut getrockneten Kohlen-

[1]) P. Sabatier und A. Mailhe (C. **1907**, I, 1697) fanden folgende Werte:

$d_4^{12} = 0.926$, daraus $d_4^{24.3} = 0.9162$.
$n_D^{12} = 1.460$, daraus $n_D^{24.3} = 1.465$.
$M_D = 34.43$.

säurestrom durch das Präparat. Das Keton[1]) wurde zweimal im Vakuum überdestilliert. Es ging unter 15mm bei 60—60,2° über.

$d_4^{20} = 0.9180.$ $n_\alpha^{20} = 1.44321.$

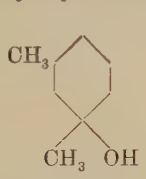
Molg. 112.1. $d_4^{25.15} = 0.9139.$ $n_D^{20} = 1.44542.$

$n_\alpha = 1.44092;$ $n_D = 1.44313;$

$n_\beta = 1.44914;$ $n_\gamma = 1.45394$ bei 25.15°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O$	32.19	32.34	0.51	0.82
Gef.	32.38	32.53	0.53	0.83
EM	+0.19	+0.19	+0.02	+0.01
EΣ	+0.17	+0.17	+4%	+1%

1,3-Dimethyl-cyklohexanol-3.



Angewandt wurden:

21 g 1-Methylcyklohexanon-3.

4.2 g Magnesiumspäne. (Theorie 3.98 g).

30 g Jodmethyl (Theorie 23.2 g).

Die Reaktion ging gut vor sich. Man arbeitete den Alkohol in der üblichen Weise auf. Vor der Destillation leitete man $2^1/_2$ Stunden einen gut getrockneten Wasserstoffstrom durch das Präparat. Zweimal im Vakuum destilliert ging der Alkohol[2]) unter 21 mm bei 79—81° über.

[1]) P. Sabatier und A. Mailhe (C. **1907**, I, 1697) geben folgende Werte an:

$d_4^{14} = 0.930,$ daraus $d_4^{25.15} = 0.9211.$

$n_D^{14} = 1.454,$ daraus $n_D^{25.15} = 1.459.$

$M_D = 33.27.$

[2]) Zelinsky, (B. **34**, 2880):

$d_4^{23} = 0.8983,$ daraus $d_4^{22.9} = 0.8984.$

$n_D^{23} = 1.4523,$ daraus $n_D^{22.9} = 1.45226.$

$M_D = 33.48.$

$d_4^{20} = 0.9051$. $n_\alpha^{20} = 1.45307$.

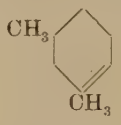
Molg. 128.1. $d_4^{22.9} = 0.9028$. $n_D^{20} = 1.45544$;

$n_\alpha = 145177$; $n_D = 1.45414$.

$n_\beta = 1.45984$; $n_\gamma = 1.46463$ bei 22.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O$	38.30	38.47	0.57	0.93
Gef.	38.26	38.43	0.57	0.94
EM	−0.04	−0.04	±0 00	+0.01
EΣ	−0.03	−0.03	±0%	+1%

1,3-Dimethyl-cyklohexen-3.



An 11 g 1,3-Dimethyl-cyklohexanol-3 wurde mit 6 g Phosphorpentoxyd in bekannter Weise die Wasserabspaltung vorgenommen. Bei der zweiten Destillation über Natrium ging der Kohlenwasserstoff[1]) unter 760 mm bei 124—126° über.

$d_4^{20} = 0.8021$. $n_\alpha^{20} = 1.44371$.

Molg. 110.1. $d_4^{22.4} = 0.7998$. $n_D^{20} = 1.44641$.

$n_\alpha = 1.44263$. $n_D = 1.44533$.

$n_\beta = 1.45215$ $n_\gamma = 1.45795$ bei 22.4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}	36.28	36.48	0.66	1.06
Gef.	36.36	36.56	0.68	1.09
EM	+0.08	+0.08	+0.02	+0.03
EΣ	+0.07	+0.07	+3%	+2%

[2]) Die Wasserabspaltung wurde willkürlich nach 3,4 angenommen.

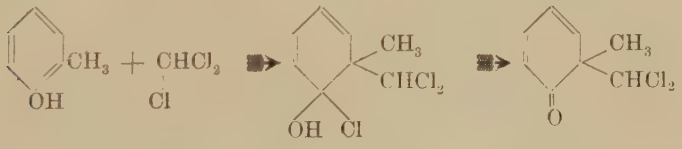
II.

Hydroaromatische Verbindungen aus o-Kresol.

A. Theoretischer Teil.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, fanden K. Auwers und F. Eisenlohr, daß die Abweichungen von den Brühlschen Regeln daher rührten, daß die Exaltation durch seitlich oder zentral eintretende Substituenten herabgedrückt wurde. Um den Wirkungsbereich dieser Störungen zu studieren, wurden nach der Reimerschen[1]) Aldehydsynthese aus Phenolen Ketone dargestellt, die nach den folgenden Methoden weiterverarbeitet wurden.

Bei Einwirkung von Chloroform auf o-Kresol und Alkali enstanden neben den Oxyaldehyden alkaliunlösliche chlorhaltige Ketone, deren Synthese folgende Formelreihe wiedergeben soll:



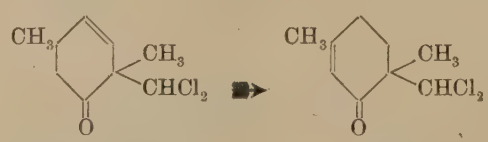
Mit Hilfe der Grignardschen Reaktion konnte man verschiedene Alkyle in das Molekül einführen. Bei Einwirkung von Jodmethyl entstand an Stelle des zu erwartenden Alkohols ein Keton. Der Komplex verhindert die gewöhnliche Anlagerung. Kohler[2]) fand, daß bei Ketonen mit konjugierten Doppelbindungen die Anlagerung des Radikals sowohl nach

[1]) B. **17**, 2976; **18**, 2655; **35**, 2407; **41**, 1794; **42**, 2404.

[2]) B, **41**, 1792.

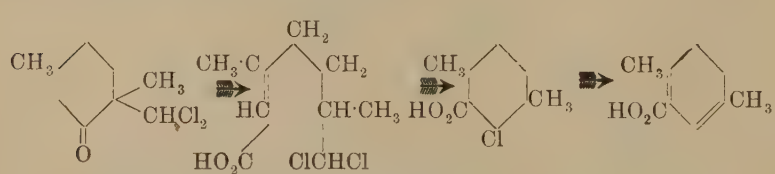
dem Schema $C{=}C{-}\underset{\underset{R}{|}}{C}{-}OMgJ$, als auch im Sinne $\underset{\underset{R}{|}}{C}{-}C{=}C{-}OMgJ$ stattfinden kann. Bei der Einführung der Methylgruppe und ihrer Homologen wurde stets eine Anlagerung nach Schema II beobachtet.

Nach Einführung der Methylgruppe trug man das Keton vorsichtig in die 10fache Gewichtsmenge eiskalter konz. Schwefelsäure ein. Dabei findet eine Verschiebung der Doppelbindung aus der 5- Stellung in die 3- Stellung zur Methyldichlormethylgruppe statt.



Mit der Annäherung der Doppelbindung an die Carbonylgruppe ist eine Erhöhung des spez. Gewichtes und des Siedepunktes verbunden. Das Keton reagiert nicht zum zweiten Male mit Jodmethyl, da die Ketongruppe infolge sterischer Hinderung indifferent ist und ein System konjugierter Doppelbindungen fehlt.

Läßt man auf das erhaltene Keton 4—5 Mol. Gew. alkoholisches Ätzkali in Siedehitze einwirken, so findet eine Aufspaltung des Ringes statt und es bildet sich gleichzeitig unter Ringschluß eine Säure. Diesen Vorgang möge folgende Formelreihe veranschaulichen[1]):



Bereits früher, als K. Auwers[2]) und M. Hessenland diese Säure darstellten, machten sie die Erfahrung, daß sie stets mehr oder weniger chlorhaltig war, trotzdem man

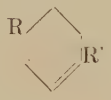
[1]) B. **41**, 1822.
[2]) B. **41**, 1822.

einen 4—5fachen Überschuß an Ätzkali nahm. Auch längeres Kochen auf dem Wasserbade hatte wenig Erfolg. Die Säure ließ sich im Vakuum schwer durch Fraktionieren reinigen, da sie sehr leicht Kohlensäure abspaltet, während die homologen Säuren gegen Destillation nicht so empfindlich sind. Wahrscheinlich ist unter den höher siedenden Anteilen ein Körper, welcher das Chlor an einem tertiären Kohlenstoff gebunden enthält.

Man gewann ein für die optische Untersuchung geeignetes Präparat der Säure, indem man aus einer größeren Menge die niedrig siedenden Anteile herausfraktionierte.

d_4^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$
1.0432	+0.13	+0.15	+14%	+16%

Da die Kohlenwasserstoffe vom Typus



folgende Werte aufwiesen:

Exaltation der spezifischen	
Refraktion	Dispersion
+0.8	+40%

so konnte man sich das fast normale Verhalten jener Säure anfangs nicht erklären, und Brühl zweifelte an der Richtigkeit der für sie angemonmenen Konstitutionsformel.

Als jedoch später Auwers und Eisenlohr feststellten daß ganz allgemein die exaltierende Wirkung konjugierter Doppelbindungen durch störende Substituenten mehr oder weniger stark herabgesetzt wird, verschwand der scheinbare Widerspruch zwischen der Struktur und dem spektrochemischen Verhalten jener Säure, denn das in ihrem Molekül vorhandene System konjugierter Doppelbindungen ist durch den Eintritt der Carboxylgruppe stark gestört.

---

[1]) B. **41.** 2, 1817.

Um die Konstitution auch auf chemischem Wege aufzuklären, führten bereits Auwers[1]) und M. Hessenland die Säure in ein Derivat der Benzolreihe über, indem sie die Säure über das Silbersalz in den Methylester verwandelten, 1 Mol. Brom anlagerten und nach Abspaltung von Bromwasserstoff zur p-Xylsäure vom Smp. 131—133° gelangten. Zur Kontrolle wurde ein Vergleichspräparat aus Xylidin dargestellt, das bei 132—134° schmolz. Bei der von mir vorgenommenen Nachprüfung dieser Versuche konnte dieser Befund bestätigt werden.

Desgleichen versuchte man durch Oxydation mit Ozon Einblick in das Molekül zu bekommen. Obwohl man die Versuchsbedingungen, sowie die Aufarbeitungsweisen variierte, konnte man trotzdem keine faßbaren Produkte gewinnen, denn das Molekül der Säure wurde offenbar in verschiedenartiger Weise aufgespaltet. Man fand, daß sich saure und neutrale Produkte gebildet hatten. Unter den neutralen Produkten vermutete man Aceton und Acetonylaceton und wies auch mit der Jodoformprobe[2]) die Anwesenheit von Ketonen nach. Mit p-Nitrophenylhydrazin entstand zwar eine geringe Fällung, die aber zur Reinigung und näheren Identifizierung nicht genügte.

Weitere Versuche zur Konstitutionsaufklärung wurden gemacht, indem man die 1,4-Dimethylcyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 mit Natrium und Amylalkohol reduzierte. Man bekam eine Säure von Smp. 68—71°, welche noch eine Doppelbindung besaß. Der über das Silbersalz gewonnene Methylester lieferte folgende spektrochemische Konstanten:

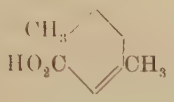
$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+0.00	+0.00	+2%	+1%

Da die Werte völlig normal sind ist zu schließen, daß sich die Doppelbindung im Molekül der Säure nicht in α-Stellung zur Carboxylgruppe befindet, sondern weiter entfernt

---

[1]) B. 41, 1817.
[2]) Beilstein, **1893**, I, 978.

ist. Daraus würde sich für die hydroaromatische Säure die Formel



ableiten lassen, die mit den für die zweifach ungesättigte Säure angenommenen Konstanten in gutem Einklang steht.

Durch Oxydation mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung erhielt man in geringer Menge eine Säure, deren Silbersalz unbeständig war, und daher zur Analyse nicht verwandt werden konnte. Dagegen gewann man ein gut kristallysierendes p-Nitrophenylhydrazon. Die Analyse gab für Kohlenstoff leider zu hohe Werte. Eine zweite Verbrennung konnte wegen der unzureichenden Menge an Substanz nicht gemacht werden. Es ergibt sich aus den gefundenen Werten, daß das Oxydationsprodukt wahrscheinlich die

„β-Methyl-δ-cetoa-valeriansäure" ist.

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CO_2H$$

Wie die Säure, so wurde auch der aus ihr durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstehende Kohlenwasserstoff wiederholt untersucht. Da er sich rasch polymerisiert, war sofortige Verarbeitung und ein Wechsel in den Darstellungsmethoden angezeigt.

Zunächst habe ich die Angaben von Auwers und Hessenland über das optische Verhalten des Körpers nachgeprüft. Ein Präparat erhielt ich aus der Säure durch Abspaltung von Kohlendioxyd im Wasserstoffstrom, ein zweites durch Zersetzen der Säure mit verd. Schwefelsäure.

Aus den Beobachtungen berechnen sich folgende Werte für die spezifische Refraktion und Dispersion:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma - \Sigma_\alpha$
I.	+0.71	+0.76	+39%	+44%
II.	+0.67	+0.71	+33%	+37%

Die Zahlen sind etwas niedriger als die Werte, die Auwers[1]) und Hessenland für das beste Präparat angeben:

III.	+0.81	+0.87	+40%	+45%

Ob diese Schwankungen der spektrochemischen Konstanten auf verschieden weit vorgeschrittene Polymerisation zurückzuführen sind, läßt sich vorderhand nicht entscheiden.

Jedenfalls lassen aber die gefundenen Werte keinen Zweifel darüber, daß alle untersuchten Präparate der Hauptsache nach aus einem Kohlenwasserstoff mit konjugierten Doppelbindungen bestanden habe.

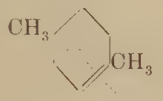
Viel Mühe ist darauf verwandt worden, die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs so sicher als möglich festzustellen. Um dieses auf chemischem Wege zu erreichen, führten Auwers[1]) und Hessenland die Substanz in ein Benzolderivat über, das sie als p-Xylol erkannten. Um diese wichtige Tatsache ganz sicher zu stellen, wiederholte ich jene Versuche mit einem Präparat, das durch Kohlendioxyd-Abspaltung aus der Säure erhalten worden war. Der Körper wurde in sein Bromadditionsprodukt verwandelt und aus diesem durch Kali zwei Molgewichte Bromwasserstoff abgespaltet. Um festzustellen, in welche Reihe das erhaltene Xylol gehörte, nitrierte man das Produkt und erhielt ein Trinitroxylol vom Smp. 137—138. Ein Vergleichspräparat, das man durch Nitrierung von p-Xylol dargestellt hatte, schmolz bei 136—137°. Der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 137—138°. Die Präparate waren also identisch, und damit war bewiesen, daß in dem hydroaromatischen Kohlenwasserstoff die Methylgruppen in p-Stellung zu einander stehen.

Auch die Oxydation des Körpers mit Kaliumpermanganat ist bereits von Auwers und Hessenland ausgeführt worden.

Sie erhielten Aceton und Acetonylaceton; Acetonylaceton wurde mit p-Nitrophenylhydrazin nachgewiesen. Das Osazon schmolz bei 210—212°.

[1]) B. **41**, I, 794.

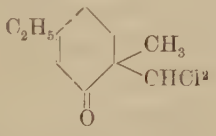
Das Auftreten von Acetonylaceton unter den Oxydationsprodukten bewies, daß dem Kohlenwasserstoff die Formel



zukommt. Da aber die Ausbeuten an jenem Keton ganz mäßig waren, wiederholte ich die Oxydation des Kohlenwasserstoffes unter Anwendung von Ozon.

Es wurden 10 g Kohlenwasserstoff in 20 ccm Eisessig 4 Stunden ozonisiert. Das Produkt war noch ungesättigt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch die Destillation der Rohprodukte im Vakuum bei 12 mm unter 70° ein wasserhelles Oel als Vorlauf, das mit p-Nitrophenyldrazin das eben erwähnte Osazon lieferte. Jedoch ließ auch bei diesem Versuche die Ausbeute zu wünschen übrig, wenn sie auch besser als bei den Oxydationsversuchen mit Kaliumpermanganat war.

Durch Aufspaltung des homologen Ketons



mit alkoholischem Ätzkali entsteht neben einer Methyläthylcyklohexadien-carbonsäure der entsprechende Kohlenwasserstoff, der aus dem abdestillierten Alkohol durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden wurde. Folgende optische Werte wurden gefunden:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+0.72	+0.76	+37%	+43%

Die Exaltationen dieses Methyl-cyklohexadiens stehen auf gleicher Höhe, wie die des niedrigeren Homologen. Auch stimmen sie gut mit den Angaben von Auwers[1]) und von der Heyden überein:

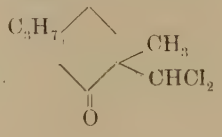
+0.70 +0.76 +38% +45%

[1]) B. **42**, 2420.

1-Methyl-4-äthyl-cyklohexadien-3-carbonsäure-3 erwies sich bei der Destillation viel beständiger als die zweifach methylierte Säure. Nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum wurde die niedrigstsiedende Fraktion, die noch Spuren von Chlor enthielt, untersucht Während die Dimethyl-cyklohexadiencarbonsäure keine Exaltation des Brechungsvermögens aufweist, ist bei der homologen Säure eine solche unzweifelhaft vorhanden; auch ihr Zerstreuungsvermögen ist ein wenig stärker erhöht als bei jener Säure:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$
+0.36	+0.38	+18%	+20%

Bei der Darstellung der 1-Methyl-4-isopropylcyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 aus dem Keton



wurde dasselbe Verfahren angewandt, wie oben bereits beschrieben ist. Man wandte die anderthalbfache Menge Isopropylbromid an und ätzte zuvor die Magnesiumspäne mit 10 ccm Jodmethyl an. 10 ccm Jodmethyl dürfte ein zu großer Überschuß sein, denn es bildetet sich trotz zweimaligen Nachspülens mit Äther etwas von der oben beschriebenen zweifach methylierten Säure. Man gewann die Säure in einer solchen Menge, daß bequem eine Analyse gemacht werden konnte. K. Auwers und von der Heyden erhielten gleichfalls dieses Nebenprodukt, jedoch in so geringer Menge, daß eine nähere Untersuchung damals unterbleiben mußte.

Bei der Aufarbeitung der rohen Säure durch Destillation im Vakuum erhielt man feste Produkte, die sich leicht mit niedrig siedenden Petroläther reinigen ließen und alsdann vollkommen chlorfrei waren.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten stellte man über das Silbersalz den Äthylester dar. Man fand folgende Werte:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$
+0.87	+0.92	+42%	+45%

Bei der Untersuchung der 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 und der 1-Methyl-4-äthylcyklohexadien-3-carbonsäure-3 bestätigte sich die Regel, daß ein Substituent an einem zentralen Kohlenstoffatom der Konjugation die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion stark herabdrückt oder gar fast zum Verschwinden bringt. Im Gegensatz dazu sind die Exaltationen dieses Esters ebenso hoch wie die der drei dialkyliertem Cyklohexadiene. Dieses sehr auffallende Verhalten läßt sich vorläufig nicht in befriedigender Weise erklären. Natürlich liegt es nahe an einen Unterschied in der Konstitution zu denken, wenn man sich auch schwer eine Vorstellung davon machen kann, in welcher Weise sich die zu erwartende Säure umgelagert haben sollte, wenn man nicht zu ganz unwahrscheinlichen Annahmen greifen will. Auf eine experimentelle Prüfung dieser Frage mußte leider verzichtet werden, da die Gewinnung größerer Mengen der Säure zu kostspielig war, und übrigens die Erfahrungen bei der Oxydation der niedrigen Homologen keineswegs ermutigen konnten.

Der bei der Aufspaltung des Ketons mit alkoholischem Ätzkali neben dieser Säure erhaltene Kohlenwasserstoff, das *a*-Terpinen, wurde zweimal über einigen Natriumscheibchen destilliert. Er ging unter 13,5 mm bei 65,4—66,0° über und siedete unter gewöhnlichem Drucke bei 175—176,2°. Die Dichte des Präparates aus o-Kresol, $d_4^{20} = 0{,}8344$, ist gegenüber Terpinenpräparaten, welche auf anderen Wegen hergestellt wurden, am geringsten. K. Auwers gibt als Mittelwert für *a*-Terpinen aus o-Kresol $d_4^{20} = 0{,}834$ an. Die Dichte der übrigen Terpinen-Präparate wurden zumeist bei 20° zwischen 0,844—0,847 gefunden. Das von mir gewonnene *a*-Terpinen zeigte folgende Werte:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+0.68	+0.73	+37%	+40%

Diese Werte stimmen mit früheren Untersuchungen[1]) gut überein.

[1]) B. **42**, 2421.

Es wurde ferner ein Präparat von *a*-Terpinen untersucht, das von Schimmel u. Co. aus Carvenon über Chlorcarvenen dargestellt und mir zur Verfügung gestellt worden war, wofür ich der Firma aufrichtig Dank schulde. Zwei Fraktionen wurden untersucht und folgende Werte gefunden:

I. $Sdp._{11} = 60—61.2°$. $d_4^{20} = 0.8457$.
II. $Sdp._{14} = 62.8—64°$. $d_4^{20} = 0.8403$.

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
I.	+0.65	+0.70	+33%	+43%
II.	+0.81	+0.86	+33%	—

Um sich zu vergewissern, ob der fragliche Kohlenwasserstoff wirklich *a*-Terpinen war, oxydierte man ihn mit Ozon. Nach 3-stündiger Dauer wurde der Versuch unterbrochen. Das Produkt war, wie eine Prüfung mit Bromeisessig zeigte, noch ungesättigt. Bei der Aufarbeitung traf man insofern eine Abänderung, als man das überdestillierte Produkt mit Wasserdampf nochmals übertrieb. Im Destillat konnte man mit der Jodoformprobe Ketone nachweisen. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äthers erhielt man ein leicht bewegliches, wasserhelles Oel, das nochmals im Vakuum destilliert, unter 25 mm bei 106—110° überging.

Leider konnte infolge der geringen Menge nicht sorgfältig fraktioniert werden. Da das Präparat, indem man das *a,a*-Dimethylacetonylaceton

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

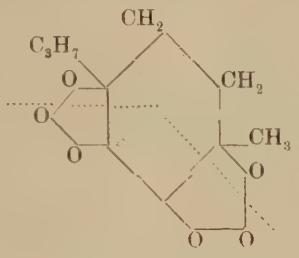
vermutete, verunreinigt war, stimmten die optischen Werte nur annähernd mit den berechneten überein.

Zur näheren Identificierung führte man das Diketon in sein Semikarbazon über. Das Semikarbazon schied sich rasch in feinen Krystallen aus. Nach zweimaligem Umkrystallysieren aus der 10fachen Menge Äthylalkohol zeigte das Präparat den Schmelzpunkt 200—201°. Nach Vorschrift von Harries[1]) wurde aus Methylheptenon durch Oxydation mit Permanganat ein Vergleichspräparat dargestellt. Die Sub-

[1]) B. **35**, 1182.

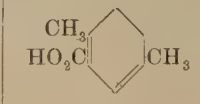
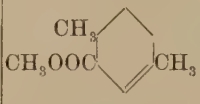
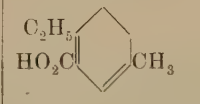
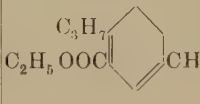
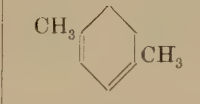
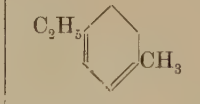
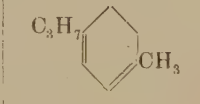
stanz krystallysierte in gleicher Weise und schmolz ebenfalls bei 200—201°. Der Schmelzpunkt des Gemisches endlich lag ebenfalls bei 200—201°. Harries fand den Schmelzpunkt bei 197—198°. Beide Produkte waren mithin identisch.

Demnach dürfte die Aufspaltung mit Ozon nach folgendem Schema stattgefunden haben:



Wenn damit auch erneut bewiesen worden ist, daß der Kohlenwasserstoff aus dem hydroaromatischen Keton *a*-Terpinen enthält, so bleibt doch nach wie vor die Frage offen, wie rein jenes *a*-Terpinen ist. Denn der Verlauf der Oxydation war nicht so glatt, daß man einen sicheren Rückschluß auf die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials hätte ziehen können.

Zusammenstellung der

Nr.	Name	Strukturformel	Brutto-formel	Mol. Gew.	Siedepunkt
1	1,4-Dimethyl-cyclo-hexadien-1,3-car-bonsäure-3		$C_9H_{12}O_2$	152.1	139—140°(14“)
2	1-Dimethyl-cyclo-hexen-1-carbon-säuremethylester-3.		$C_{10}H_{16}O_2$	168.1	84—86°(15“)
3	1-Methyl-4-aethyl-cyclohexadien-1,3-carbonsäure-3.		$C_{10}H_{14}O_2$	166.1	152.5—153° (13“)
4	1-Methyl-4-isopro-pyl-cyclohexadien-1,3-carbonsäure-aethylester-3.		$C_{13}H_{20}O_2$	208.2	127.8—128.6° (11“)
5	1,4-Dimethyl-cyclo-hexadien-1,3.		C_8H_{12}	108.1	135—136°(760“) 29.5—29.9°(11“)
6	1-Methyl-4-aethyl-cyclohexadien-1,3.		C_9H_{14}	122.1	51.0—51.2°(14“)
7	1-Methyl-4-isopro-pyl-cyclohexadien-1,3. [α-Terpinen]		$C_{10}H_{16}$	136.1	65.4—66.0° (13.5“) 60.6—61.6°(13“) 62.8—64°(14“)

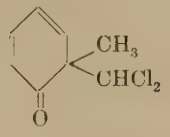
physikalischen Konstanten.

d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma\beta-\Sigma\alpha$	$E\Sigma\gamma-\Sigma\alpha$
1.0432	1.48956	1.49316	+0.13	+0.15	+14%	+16%
0.8491	1.45505	1.45763	±0.00	±0.00	+2%	+1%
1.0337	1.49263	1.49653	+0.36	+0.38	+18%	+20%
0.9745	1.49453	1.49871	+0.87	+0.92	+42%	+45%
0.9746	1.49427	1.49847	+0.85	+0.90	+42%	+45%
0.8339	1.47614	1.48045	+0.71	+0.76	+39%	+44%
0.8328	1.47388	1.47804	+0.62	+0.66	+33%	+38%
0.8373	1.47804	1.48216	+0.72	+0.76	+37%	+43%
0.8344	1.47486	1.47893	+0.68	+0.73	+37%	+40%
0.8457	1.48160	1.48595	+0.65	+0.70	+33%	+30%
0.8403	1.48058	1.48458	+0.81	+0.86	+33%	—

II.

B. Experimenteller Teil.

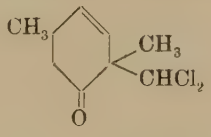
Das aus o-Kresol mit Chloroform und Alkohol gewonnene 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyklohexadien-3,5-on-2



diente als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuchsreihen.

Das Keton ging unter 13 mm bei 114—115° über.

1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyklohexen-5-on-2.



Angewandt wurden auf 100 g Keton 20 g Magnesiumspäne und 150 g Jodmethyl. (Nach der Theorie 12,74 g Magnesiumspäne und 74,3 g Jodmethyl). Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nahm man in der üblichen Weise vor. Die Ausbeute betrug 90% durchschnittlich. Das Keton ging unter 12 mm bei 118—121° über.

Reduktion mit verkupfertem Zinkstaub.

Bei den Versuchen durch Reduktion zum halogenfreien Stammkörper zu kommen, waren alkalische Reduktionsmittel ausgeschlossen, da sie den Ring aufsprengen. Mineralsäuren durfte man auch nicht nehmen, da während des Reduktionsprozesses leicht atomistische Verschiebungen stattfinden könnten. Die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure gab nach früheren Erfahrungen ungleiche Ausbeuten. Man ver-

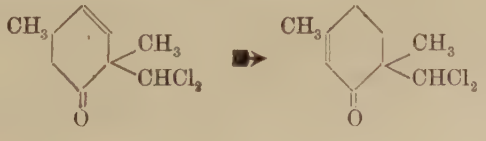
suchte mit verkupfertem Zinkstaub zu reduzieren, der energischer wirken mußte.

40 ccm einer 20% Kupfersulfatlösung werden mit 200 ccm Wasser verdünnt, worauf man unter Umschütteln 10 g Zinkstaub zusetzt. Nach dem Dekantieren wird abgesaugt und der verkupferte Zinkstaub noch im feuchten Zustand zur Verwendung gebracht.

220 g 1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyklohexen-5-on-2 wurden in 3 Kolben mit Rückflußkühler verteilt. Jede Portion löste man in 300 ccm Eisessig und erwärmte auf dem Wasserbade. Von frisch dargestelltem, verkupfertem Zinkstaub wurden ab und zu kleine Portionen zugesetzt. Der Reduktionsprozeß dauerte 3 Tage. Man stumpfte nun die Essigsäure mit Natronlauge ab und trieb mit Wasserdampf das Reduktionsprodukt direkt vom Kupfer-Zinkstaub über. Das Destillat wurde mit Pottasche ausgesalzen, das abgeschiedene Oel mit Äther aufgenommen. Die fraktionierte Destillation im Vakuum zeigte, daß sich nur wenig des gewünschten Hydrierungsproduktes gebildet hat. Man behandelte die erhaltenen Produkte nochmals mit verkupferten Zinkstaub. Diesmal saugte man an jeden Morgen das abgeschiedene Zinkacetat ab und setzte je 100 ccm Eisessig zu. Der Reduktionsprozeß wurde, wie oben ausgeführt, 3 Tage im Gange gehalten. Nach der Aufarbeitung erhielt man durch fraktionierte Destillation im Vakuum eine Reihe von Fraktionen, die sämtlich noch chlorhaltig waren. I. 136—146°. II. 146—186°. III. 186—215°. Eine größere Fraktion ging leider durch ein Mißgeschick verloren. Die Reduktionsversuche mit verkupfertem Zinkstaub wurden alsdann eingestellt.

Umlagerung mit konz. Schwefelsäure.

1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyklohexen-3-on-2 aus 1,4 Dimethyl-1-dichlormethyl-cyklohexen-5-on-2.



170 g 1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyklohexen-5-on-2 wurden in die 10fache Gewichtsmenge eiskalte konz. Schwefelsäure eingetragen. Das Gemisch blieb 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann auf Eis gegossen. Man nahm das erstarrte Produkt mit Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und destillierte den Rückstand nach Verdampfen des Äthers im Vakuum. Das Keton ging unter 11 mm bei 145—146° über. Ausbeute 143 g.

Aufspaltung und Ringschluss.

1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 aus 1,4-Dimethyl-1-1-dichlormethyl-cyklohexen-3-on-2.

50 g 1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyklohexen-3-on-2 wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst. Die alkoholische Ketonlösung ließ man langsam in eine Lösung von 60 g Ätzkali in 300 g absolutem Alkohol, welche man zum Sieden erhitzte, eintropfen. Zur Vollendung der Reaktion war mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nötig. Darauf wurde der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Beim Verdünnen des Destillats mit Wasser schieden sich 2—3 g Kohlenwasserstoff ab. Bei den höheren Homologen war die Menge des abgeschiedenen Kohlenwasserstoffs größer. Man versetzte den Rückstand mit Eisstückchen und gab 5%ige Schwefelsäure bis zur mineralsauren Reaktion zu. Das abgeschiedene Produkt nahm man nach Abfiltrieren mit Äther auf und schüttelte den Äther zur Entfernung der beigemengten Schwefelsäure einigemale mit Wasser durch. Nach Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Äthers wurde das Rohprodukt zweimal im Vakuum destilliert. Aufgefangen wurden unter 13 mm die niedrig siedenden Anteile von 139,2—140°; die höher siedenden Anteile waren stark chlorhaltig. Man hoffte zwar aus den höher siedenden Anteilen das

Chlor durch längeres Kochen mit Alkali herauszubekommen, jedoch mißglückte der Versuch stets. Aus den niedrig siedenden Anteilen wurde eine Fraktion untersucht, die ganz minimale Spuren an Chlor enthielt.

$Sdp._{14} = 139.2-140°$. $d_4^{20} = 1.0432$. $n_\alpha^{20} = 1.48956$.
Molg. 152.1 $d_4^{18.5} = 1.0446$. $n_D^{20} = 1.49316$.
$n_\alpha = 1.49024$; $n_D = 1.49384$;
$n_\beta = 1.50331$; $n_\gamma = 1.51165$ bei 18.5°.

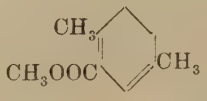
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O_2$	41.91	42.16	0.84	1.35
Gef.	42.11	42,38	0.96	1.56
EM	+0.20	+0.22	+0.12	+0.21
EΣ	+0.13	+0.15	+14%	+16%

Oxydation der 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 mit Ozon.

Es wurden 10 g Säure in 25 ccm Eisessig mit Ozon oxydiert. Nach 3 Stunden wurde die Oxydation unterbrochen, das Produkt war noch stark ungesättigt. Die eine Hälfte wurde abgegossen und auf dem Wasserbade zersetzt. Nachdem man den Eisessig im Vakuum abdestilliert hatte, blieb eine dunkle, dickflüssige Masse zurück. Um die sauren Bestandteile von den indifferenten zu trennen, nahm man mit Äther auf und schüttelte die ätherische Lösung mit Soda durch. Sowohl aus dem in Äther, wie aus dem in Soda löslichen Teil konnten keine faßbaren Produkte isoliert werden. Die andere Hälfte wurde 5 Stunden weiter oxydiert. Nachdem sie in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet worden war, erhielt man neutrale Produkte, die mit Semikarbazidchlorhydrat keine Fällung gaben. Bei weiterem Versuch wurden 10 g Säure 8 Stunden mit Ozon behandelt. Die eine Hälfte der Reaktionsprodukte wurde der Destillation mit Wasserdampf unterzogen. Im Destillat ließen sich mit Jodoformprobe Ketone nachweisen. Mit p-Nitrophenylhydrazin entstand eine geringe Fällung. Wegen der Kostspieligkeit des

Materials mußte von weiteren Oxydationsversuchen abgesehen werden.

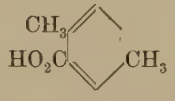
1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-methylester-3.



Man führte mit der berechneten Menge normaler Natronlauge die Säure in ihr Natriumsalz über und verrührte dann mit der äquivalenten Menge Silbernitrat. Das abgeschiedene Silbersalz wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und im Exsikkator getrocknet. Aus 36,2 g Säure erhielt man 63 g trockenes Silbersalz. Das Silbersalz wurde mit trockenem Äther verrieben und unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade mit überschüssigem Jodmethyl (100 g) verestert. Nach wiederholtem Dekantieren saugte man ab und wusch das abgeschiedene Jodsilber mit Äther nach. Nachdem man die ätherische Lösung einigemale mit Soda durchgeschüttelt hatte, trocknete man über Chlorcalcium. Die Hauptmenge ging unter 15 mm bei 95—96,5° über.

p-Xylylsäure

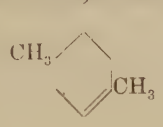
aus 1,4-Dimethylcyklohexadien-1,3-carbonsäuremethylester-3.



Man löste 3,85 g trockenes Brom in 11,5 ccm über Ätzkali getrocknetem Schwefelkohlenstoff und ließ diese Lösung in 4 g eisgekühlten Ester eintropfen. Man trieb dann den Schwefelkohlenstoff im Luftstrom ab. Zur Bromwasserstoffabspaltung und Verseifung sind 3 Moleküle Kalilauge nötig. Man versetzte den Rückstand mit der erforderlichen Menge 10%iger wässeriger, alkoholischer Kalilauge und erhitzte 3 Stunden zum gelinden Sieden. Darauf trieb man den

Alkohol mit Wasserdampf über, säuerte den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an und nahm mit Äther auf. Eine Probe aus dem flüssigen Rückstande färbte Permanganatlösung sofort. Das Produkt löste sich in Soda zum geringen Teil. Es war unter Kohlensäureabspaltung hauptsächlich Kohlenwasserstoff entstanden. Nach einiger Zeit schieden sich aus dem Kolbenrückstand Krystalle ab. Man löste den Rückstand in wenig Äther, verdampfte den Äther und ließ zur Verflüchtigung des beigemengten Kohlenwasserstoffs einige Zeit an der Luft stehen. Es schied sich eine kleine Menge Krystalle ab, die nach dem Trocknen im Exsikkator auf Ton gestrichen wurden. Der Schmelzpunkt der rohen Säure lag bei 128—130°. Ein Vergleichspräparat einer p-Xylylsäure schmolz bei 131—133°. Ein Gemisch von beiden gegen 130°.

1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3 aus 1,4-Dimethyl-cyklohexa-dien-1,3-carbonsäure-3.



Der Kohlenwasserstoff wurde wiederholt dargestellt. Da es von Wichtigkeit war, die Arbeitsbedingungen möglichst zu wechseln, versuchte man den Kohlenwasserstoff nach folgenden Methoden darzustellen.

1. Durch Abspaltung von Kohlendioxyd.

6 g 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 wurden im Wasserstoffstrom $1^1/_2$ Stunden auf 120—125° erhitzt. Zum Messen der Temperatur war in die Zuführungsröhre ein Thermometer eingebaut. Der Kohlenwasserstoff destillierte bei 95° langsam über. Zum Entfernen überdestillierter Säure und zum Trocknen setzte man frisch geglühte Pottasche zu und filtrierte nach einiger Zeit ab. Während ein gut getrockneter Wasserstoffstrom durchgeleitet wurde, destillierte man den Kohlenwasserstoff über. Ein zweites Mal über wenig Natrium destilliert, ging er unter 760 mm bei 135—136° über.

$d_4^{20} = 0.8339$ $n_\alpha^{20} = 1.47614.$

Molg. = 108.1. $n_D^{20} = 1.48045.$

$d_4^{13.8} = 0.8388$, daraus $d_4^{16.1} = 0.8370.$

$n_\alpha = 1.47789$; $n_D = 1.48220$;

$n_\beta = 1.49380$; $n_\gamma = 1.50459$ bei 16.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}\overline{\overline{\ }}_2$	35.78	36.01	0.75	1.20
Gef.	36.55	36.83	1.04	1.73
EM	+0.77	+0.82	+0.29	+0.53
EΣ	+0.71	+0.76	+39%	+44%

2. Durch Erhitzen im Bombenrohr.

6 g 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 wurden im Bombenrohr 2 Stunden auf 220—225° erhitzt. Es bildete sich nur wenig Kohlenwasserstoff. Man versetzte mit Pottasche und filtrierte ab. Der Kohlenwasserstoff destillierte unter 753 mm bei 135—136° über. Die Menge war zu gering, um die optischen Konstanten zu nehmen.

3. Durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure.

Zu 15 g 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 gab man die 10fache Menge 9,8%ige Schwefelsäure und erhitzte unter wiederholtem Schütteln auf dem Asbestdrahtnetz ¾ Stunde zum gelinden Sieden. Man trieb den Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf über und schüttelte den ätherischen Auszug zum Entfernen von mitgerissener Säure mit Soda durch. Bei der Destillation über Natrium ging der Kohlenwasserstoff unter 11 mm bei 29,5—29,9° über.

Die Ausbeute betrug nur 7—8 g.

$d_4^{20} = 0.8328.$ $n_\alpha^{20} = 1.47388.$

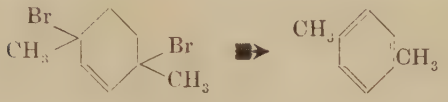
Molg. 108.1. $d_4^{16.3} = 0.8358.$ $n_D^{20} = 1.47808.$

$n_\alpha = 1.47554$; $n_D = 1.47970.$

$n_\beta = 1.49079$; $n_\gamma = 1.50074$ bei 16.3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{12}	35.78	36.01	0.75	1.20
Gef.	36.45	36.72	1.00	1.65
FM	+0.67	+0.71	+0.25	+0.45
EΣ	+0.62	+0.66	+33%	+38%

p-Xylol aus 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3.



4,0494 g 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3 wurden in wenig mit Ätzkali getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst. Darauf löste man 5 ccm mit konz. Schwefelsäure getrocknetes Brom in 50 ccm ebenfalls über Ätzkali getrocknetem Schwefelkohlenstoff. Man ließ dann die Bromlösung aus einer Bürette zur eisgekühlten Kohlenwasserstofflösung vorsichtig zutropfen. Verbraucht wurden 20,2 ccm Bromlösung. Der Schwefelkohlenstoff wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert, der Rückstand mit der 10fachen Gewichtsmenge Diäthylanilin versetzt und $2^1/_2$ Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt goß man in kalte 10%ige Schwefelsäure und rührte gut durch, bis alles Diäthylanilin sich gelöst hatte. Man nahm mit Äther auf, schüttelte mit Soda durch, trocknete über Chlorcalcium und destillierte nach Verdampfen des Äthers im Vakuum. Das Produkt ging unter 13—15 mm bei 37—40° über. Man schüttelte das Destillat unter Zusatz von Eisstückchen mit 1%iger Permanganatlösung durch, bis eine Auslaufprobe auf Filterpapier keine Entfärbung mehr zeigte. Einen Überschuß an Permanganatlösung entfernte man mit schwefliger Säure. Darauf leitete man kurze Zeit Wasserdampf durch die Flüssigkeit, nahm das überdestillierte Öl mit Äther auf und schüttelte zur Entfernung von beigemengter schwefliger Säure mit Soda durch. Nach der üblichen Weiterverarbeitung erhielt man eine kleine Flüssigkeitsmenge, die unter 759 mm bei 134—135° überging.

$$d_4^{20} = 0.8712. \quad n_\alpha^{20} = 1.49066.$$
$$\text{Molg.} = 106.1. \quad n_D^{20} = 1.49494.$$

$d_4^{16.2} = 0.8741$, daraus $d_4^{16.1} = 0.8741$.

$n_\alpha = 1.49241$; $n_D = 1.46669$; $n_\beta = 1.50784$ bei 16.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{10}	35.28	35.64	0.84	—
Gef.	35.24	35.50	0.93	—
EM	−0.04	−0.14	+0.09	—
$E\Sigma$	−0.04	−0.13	+11%	—

Die gefundenen Werte stimmen annähernd mit den auf das p-Xylol berechneten, theoretischen Werten überein.

Zur sicheren Identificierung wurde der Kohlenwasserstoff nitriert. Man kühlte das p-Xylol in Eiswasser und ließ aus einer Bürette ein Gemisch aus 3 Volumteilen konz. Salpetersäure und 1 Volumteil konz. Schwefelsäure zulaufen, erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbade und ließ über Nacht stehen. Beim Eingießen in Wasser schied sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach Verdampfen des Äthers mit einem Gemisch aus 1 Volumteil konz. Salpetersäure und 2 Volumteile konz. Schwefelsäure weiter nitriert wurde. Nach Erwärmen auf dem Wasserbade goß man das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser. Es schied sich ein fester Körper ab, der mit Methylalkohol verrieben und ab gesaugt wurde. Da er beim Trocknen bereits auf dem Wasserbade schmolz, schien das Dinitroprodukt entstanden zu sein. Man nitrierte nun mit einem Gemisch aus 1 Volumteil rauchender Salpatersäure und 2 Volumteilen konz. Schwefelsäure. Durch Wasser wurde ein fester Körper abgeschieden, der aus Alkohol in kleinen, glänzenden Nädelchen krystallysierte:

Schmelzpunkt des Körpers: 137—138°.

Schmelzpunkt des Gemisches: 137—138°.

Schmelzpunkt eines Vergleichspräparates: 136—137°. Das Präparat ist also mit dem Trinitro-p-xylol identisch

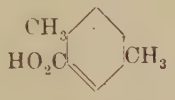
Oxydation des 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3 mit Ozon.

Es wurden 10 g Kohlenwasserstoff in 20 ccm Eisessig ozonisiert. Als man nach 4 Stunden die Oxydation unterbrach, war das Produkt noch ungesättigt. Man zersetzte das Ozonid auf dem Wasserbad und destillierte den Eisessig im

Vakuum ab. Unter 12 mm ging als Vorlauf ein klares Öl unter 70° über. Mit Nitrophenylhydrazin erhielt man ein Osazon.

Als Hauptfraktion ging zwischen 70° und 120° unter 12 mm ein dunkles Öl über, welches mit Nitrophenylhydrazin 1 Stunde geschüttelt wurde, jedoch keine Neigung zur Osazonbildung zeigte.

Reduktion mit Natrium und Amylalkohol.



400 g 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-on-2 wurden in der üblichen Weise in die Säure übergeführt. Die niedrig siedenden Fraktionen erstarrten und wurden mit eiskaltem, niedrig siedenden Petroläther verrieben. Man erhielt 50 g gereinigte Säure.

Zur Reduktion wurden verwandt:

13 g 1,4-Dimethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3,

300 ccm Amylalkohol,

30 g Natrium.

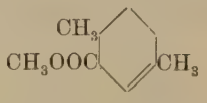
Man erhitzte zum Sieden und trug rasch die Natriumstückchen ein. Nach Zersetzen des überschüssigen Natriums mit Wasser, trieb man den Alkohol mit Wasserdampf über. Nach Ansäuern des Rückstandes mit verd. Schwefelsäure, wurde das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus einem Kölbchen mit kurzem Ablaufrohr im Vakuum fraktioniert. Der geringe Vorlauf ging unter 14 mm bei 131—133° über und bestand aus Dihydro-p-xylol; die Hauptmenge jedoch siedete unter 14 mm bei 135—137.

Die Säure erstarrte sofort nach der Destillation zu einer gelblichen Krystallmasse. Man reinigte die Säure durch Verreiben mit eiskaltem, niedrig siedendem Petroläther. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther war der Körper analysenrein und zeigte den Smp. 69—71°.

0.3390 Subst.: 1.8706 g CO_2 0.2851 g H_2O.
$C_9H_{14}O_2$. Ber. 70.08% C; 9.15% H.
Gef. 70.04% C; 9.4% H.

Aus den Mutterlaugen gewann man noch einen Teil der Säure, indem man die Laugen im Vakuum destillierte.

1,4-Dimethyl-cyklohexen-1-carbonsäuremethylester-3.



5,258 1,4 Dimethyl-cyklohexen-1-carbonsäure-3 wurden mit normaler Natronlauge in das Natriumsalz übergeführt. Durch Umsetzung mit normaler Silbernitratlösung erhielt man das Silbersalz.

8,96 g trockenes Silbersalz wurden mit wenig, trockenem Äther verrieben und mit 12 g. Jodmethyl unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich kein Jodsilber mehr abschied. Der Ester wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Er ging unter 15 mm bei 84—86° über.

0.3252 g Subst.: 0.8491 g CO_2; 0.2884 g. H_2O.
$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. 71.37% C; 9.59% H.
Gef. 71.2% C; 9.9% H.

$d_4^{20} = 0.9677$. $n_\alpha^{20} = 1.45505$.

Molg. = 168.1. $d_4^{19.1} = 0.9685$. $n_D^{20} = 1.45763$.

$n_\alpha = 1.45545$; $n_D = 1.45803$;

$n_\beta = 1.46476$; $n_\gamma = 1.47044$ bei 19.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	47.12	47.36	0.82	1.32
Gef.	47.13	47.37	0.84	1.34
EM	+0.01	+0.01	+0.02	+0.02
EΣ	±0.00	±0.00	+2%	+1%

Oxydation von 1,4-Dimethyl-cyklohexen-1-carbonsäure-3 mit Kaliumpermanganat.

7,5 g Säure wurden in Soda gelöst. Man ließ dann unter Turbinieren eine eiskalte 2%ige Kaliumpermanganat-

lösung allmählich zutropfen. Es wurde 1030 g 2%ige Kalimpermanganatlösung verbraucht. Da 5.26 g $KMnO_4$ in 263 g Wasser einem Atom Sauerstoff entsprechen, wurden zur Oxydation nicht ganz 4 Atome Sauerstoff verbraucht. Man erwärmte darauf kurze Zeit, bis sich der Braunstein zusammengeballt hatte, und filtrierte durch ein Faltenfilter. Der Filterinhalt wurde nochmals mit Wasser ausgekocht. Die Laugen dampfte man auf dem Wasserbade ein, verrührte den Rückstand mit verd. Schwefelsäure und nahm mit Äther auf. Nach Verdampfen des Äthers destillierte im Vakuum unter 19 mm bei 120—200° eine dicke, gelbliche Flüssigkeit über. Man löste die Säure in etwas Wasser, wobei eventuell entstandenes Anhydrid Wasser anlagern mußte, und filtrierte ab. Man ließ im Exsikkator über konz. Schwefelsäure eindunsten. Die Säure wollte nicht erstarren, selbst wenn man sie einige Tage in den Eisschrank stellte.

Eine Probe wurde mit p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat versetzt. Man erhielt ein Produkt, welches, einmal aus wässerigem Methylalkohol umkrystallysiert, bei 189° schmolz.

Um die Konstitution der Säure aufzuklären, suchte man das Silbersalz, sowie das p-Nitrophenylhydrazon darzustellen.

Die Ausbeute an Säure war gering und dürfte etwa ¾ g betragen haben. Man löste die Säure in 24 ccm Wasser. Die eine Hälfte der Lösung wurde in bekannter Weise auf das Silbersalz verarbeitet. Das Silbersalz war ziemlich wasserlöslich und färbte sich an der Luft nach kurzer Zeit dunkel. Wegen der geringen Menge konnte das Silbersalz nicht analysiert werden. Dagegen erhielt man mit p-Nitrophenylhydrazinchlorid einen schönen Niederschlag. Das Hydrazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallysieren aus Methylalkohol bei 194—195°.

0.1062 g Subst.: 13.6 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{13}H_{19}N_3O_4$. Ber. 14.9% Gef. 14.6%
0.1623 g Subst.: 0.3384 g CO_2; 0.0980 g H_2O.
Ber. 55.5% C; 6.8% H.
Gef. 56.8% C; 6.8% H.

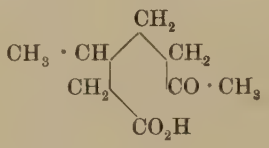
Aus den gefundenen Daten berechnet sich die empirische Formel:

$$C_{13}H_{19}N_3O_4$$

Demnach erhält man für die Säure die Formel:

$$C_8H_{13}\overset{*}{O}_3.$$

Vermutlich lag die β-Methyl-δ-aceto-valeriansäure



vor.

1-Methyl-4-aethyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3.

Die Säure wurde ganz analog wie die zweifach methylierte Säure dargestellt. Es genügt daher, die Konstanten der einzelnen Produkte hier aufzuführen.

1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyklohexen-5-on-2 Sdp. 128—132°.

1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyklohexen-3-on-2. Sdp. 154—155°.

1-Methyl-4-äthyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3.

$Sdp._{14} = 156.5-157°$. $d_4^{20} = 1.0337$. $n_\alpha^{20} = 1.49263$.

Molg. = 166.1. $n_D^{20} = 1.49653$.

$d_4^{14.9} = 1.0283$. daraus $d_4^{14.8} = 1.0284$.

$n_\alpha = 1.49497$; $n_D = 1.49887$;

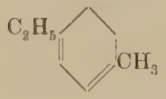
$n_\beta = 1.50831$; $n_\gamma = 1.51684$ bei 14.8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$	46.51	46.78	0.91	1.46
Gef.	47.10	47.41	1.07	1.75
EM	+0.59	+0.63	+0.16	+0.29
EΣ	+0.36	+0.38	+18%	+20%

Die Säure enthielt noch ganz geringe Spuren von Chlor. Man versuchte sie deshalb mit Dimethylsulfat zu verestern.

Die optischen Werte des Esters deuteten jedoch darauf hin, daß das erhaltene Präparat durch Dimethylsulfat verunreinigt war.

1-Methyl-4-äthyl-cyklohexadien-1,3.

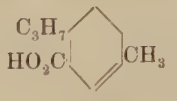


Der Kohlenwasserstoff wurde als Nebenprodukt bei der Aufspaltung des 1-Methyl-4-äthyl-cyklohexadien-1,3-on-2 mit alkoholischem Ätzkali erhalten. Über zwei Natriumscheibchen destilliert, ging der Kohlenwasserstoff unter 14 mm bei 51.0—51.2° über.

$d_4^{20} = 0.8373$. $n_\alpha^{20} = 1.47804$.
Molg. = 122.1. $n_D^{20} = 1.48216$.
$d_2^{15.2} = 0.8411$, daraus $d_4^{15.6} = 0.8408$.
$n_\alpha = 1.48002$; $n_D = 1.48414$.
$n_\beta = 1.49539$; $n_\gamma = 1.50574$ bei 15.6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{14}	40.38	40.63	0.82	1.31
Gef.	41.26	41.56	1.12	1.87
EM	+0.88	+0.93	+0.30	+0.56
EΣ	+0.72	+0.76	+37%	+43%

1-Methyl-4-isopropyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3.



Zur Erleichterung der Einführung der Isopropylgruppe wurden die Magnesiumspäne mit Alkohol exstrahiert, sorgfältig getrocknet und mit 10 ccm Jodmethyl angeätzt. Man wandte die doppelte Menge der Theorie an Isopropylbromid an. Auf diese Weise konnten gleich größere Mengen Keton auf einmal verarbeitet werden.

Das zunächst gewonnene 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-isopropyl-cyklohexen-5-on-2 siedete unter 14 mm Druck

bei 145—148°. Der Siedepunkt des isomeren 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-isopropyl-cyklohexen-3-on-2 lag bei 157°—158° unter 11 mm Druck.

Nach der Aufspaltung mit alkoholischen Ätzkali destillierte man den Alkohol mit Wasserdampf über und säuerte darauf den Rückstand mit 5%iger Schwefelsäure an. Die Säure trieb man mit Wasserdampf über und arbeitete das Destillat nach dem oben geschilderten Verfahren auf. Man destillierte im Vakuum und fing 5 Fraktionen auf.

Die Fraktionen I und II enthielten hauptsächlich Kohlenwasserstoff. Fraktion III: 150—180°. Das Vakuum ging während der Destillation von 38 auf 28 mm zurück. Ölbadtemparatur: 195°.

Fraktion IV: 180—178°. Das Vakuum sank während der Destillation von 28 auf 14 mm. Ölbadtemperatur: 190°. Fraktion: V. 172—176°. Der Siedepunkt sank auf 172° und stieg dann allmählich auf 176°, während das Ölbad von 195° auf 200° stieg. Das Vakuum wurde konstant bei 12 mm. Es destillierte ein dickflüssiges, gelbes Öl über, das bald in der Vorlage erstarrte. Die Fraktion IV wurde weiter im Vakuum zerlegt, und zwar erhielt man 3 Fraktionen, wovon

Fraktion IVb unter 12 mm bei 161—165°;

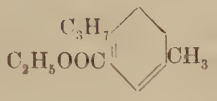
Fraktion IVc unter 12 mm bei 171—173° überging.

Die festen Produkte aus den Fraktionen V und Vc wurden mit wenig eiskalten, niedrig siedenden Patroläther verrieben, abgesaugt und mit wenig eiskalten, niedrigsiedendem Petroläther abgewaschen. Man erhielt ein schneeweißes, lockeres Pulver. Eine Probe wurde aus niedrig siedenden Petroläther umkrystallysiert und schmolz konstant bei 93°—94°. Es war die 1-Methyl-4 isopropyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3.

0.2545 g Subst.: 0.6842 g CO_2; 0.2128 g H_2O.
$C_{11}H_{16}O_2$ Ber. 73.3% C; 8.9% H.
Gef. 73.3% C; 9.3% H.
0.3116 g Subst.: 0.8326 CO_2; 0.2552 g H_2O.
Ber. 73.3% C; 8.9% H.
Gef. 72.9% C; 9.2% H.

Mit der Mutterlauge der Fraktionen V und IV wurde die Fraktion IV verarbeitet. Man erhielt im Ganzen 14—15 g Säure.

1. Methyl-4-isopropyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-äthylester-3.



5.887 g 1-Methyl-4-isopropyl-cyklohexadien-1,3-carbonsäure-3 wurden mit etwas Wasser verrieben. Man ließ dann aus einer Bürette 1.308 g chlorfreie Natronlauge in 33 ccm Wasser gelöst unter Umrühren zufließen. Das Natriumsalz der Säure schied sich in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Man ließ darauf aus einer zweiten Bürette eine Lösung von 5.555 g Silbernitrat in 33 ccm Wasser gleichfalls unter stetem Umrühren zufließen. Das abgeschiedene Silbersalz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Kalilauge getrocknet. 11.5 g Silbersalz der Säure wurden mit 12.5 Jodäthyl (2 Mol) und etwas trockenem Äther unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade 3 Stunden erwärmt. Man dekantierte einigemale, saugte ab, wusch das Jodsilber mit Äther, schüttelte die ätherische Lösung mit Soda durch und trocknete über Chlorcalcium. Der Ester ging unter 11 mm bei 127.8—128.4° über und war vollkommen chlorfrei.

0.3210g Subst.: 0.8787g CO_2; 0.2853g H_2O.
$C_{13}H_{20}O_2$ Ber. 74.9% C; 9.7% H.
Gef. 74.7% C; 9.9% H.
$d_4^{20} = 0.9745$. $n_\alpha^{20} = 1.49453$.
Molg. = 208.16. $n_D^{20} = 1.49871$.
$d_4^{17.0} = 0.9771$, daraus $d_4^{16.9} = 0.9772$.
$n_\alpha = 1.49592$. $n_D = 1.50010$;
$n_\beta = 1.51101$; $n_\gamma = 1.52074$ bei 17.3°.

Kontrollbestimmung mit dem gleichen Präparat.

$d_4^{20} = 0.9746$. $n_\alpha^{20} = 1.49427$.
$d_4^{17.5} = 0.9768$ $n_D^{20} = 1.49847$. daraus $d_4^{17.3} = 0.9770$.
$n_\alpha = 1.49548$; $n_D = 1.49968$;
$n_\beta = 1.51064$; $n_\gamma = 1.52036$ bei 17.3°.

	$M\alpha$	M_D	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{20}O_2$	60.42	60.75	1.13	1.81
Gef. I.	62.22	62.66	1.60	2.62
II.	62.19	62.60	1.60	2.62
FM (im Mittel)	+1.78	+1.88	+0.47	+0.81
$E\Sigma$ (im Mittel)	+0.86	+0.90	+42%	+45%

1-Methyl-4-isopropyl-cyklohexadien-1,3.
(a-Terpinen)

Nach der Aufspaltung von 200 g 1-Methyl-4-isopropyl-cyklohexadien-1,3-on-2 mit alkoholischen Ätzkali erhielt man aus dem abdestillierten Alkohol durch Verdünnen mit Wasser und Aussalzen mit Pottasche etwa 15 g Kohlenwasserstoff. Der Kohlenwasserstoff destillierte über Natrium unter 13 mm bei 65.4—66.0° über.

$d_4^{20} = 0.8344$. $n_\alpha^{20} = 1.47486$.
Molg. = 136.1 $d_4^{18.9} = 0.8353$ $n_D^{20} = 1.47893$.
$n_\alpha = 1.47635$; $n_D = 1.47942$.
$n_\beta = 1.49013$; $n_\gamma = 1.49979$ bei 18.9°.

	$M\alpha$	M_D	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}\vert_2^=$	44.98	45.24	0.89	1.43
Gef.	45.90	46.24	1.22	2.00
EM	+0.92	+1.00	+0.33	+0.57
$E\Sigma$	+0.68	+0.73	+37%	+40%

An der gleichen Fraktion wurde die Verbrennungswärme bestimmt. Der Kohlenwasserstoff wurde nochmals über Natrium destilliert und ging dann unter gewöhnlichem Drucke bei 175—175.2° über. Diese Fraktion wurde ebenfalls verbrannt.

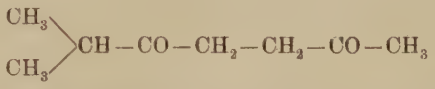
Zur Aufklärung der Konstitution suchte man den Kohlenwasserstoff mit Ozon zu oxydieren.

Oxydation von Terpinen aus o-Kresol mit Ozon.

5.09 g Kohlenwasserstoff wurden 3 Stunden ozoniert. Das Produkt wurde mit Bromeisessig geprüft und als ungesättigt befunden. Man zersetzte darauf das Ozonid vorsichtig

auf dem Wasserbade und erhitzte darauf noch kurze Zeit auf dem Asbestdrahtnetz. Der Eisessig wurde im Vakuum abdestilliert. Unter 15 mm ging bei 149—152.5° ein gelbliches Öl über. Das Öl wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Mittels Jodoformprobe ließen sich im Destillat Ketone nachweisen. Man ätherte aus, schüttelt zum Entfernen von Essigsäure mit Soda durch und trocknete über Chlorcalcium. Sdp. 25 = 106—110°.

Der Siedepunkt ist mit dem des a,ζ-Diketo-β-methylheptan[1])



identisch. Da die Ausbeute gering war, konnte man das Produkt leider nicht durch Fraktionieren reinigen. Da aus den Werten für Dichte und Brechungsindex

$$d_4^{20} = 0.9280, \quad n_D^{20} = 1.44289$$

sich keine befriedigenden spektrochemischen Konstanten ergaben, wurde zunächst, um die Identität des Diketons festzustellen, nach der Vorschrift von Harries[2]) ein Vergleichspräparat durch Oxydation von 30 g Methylheptenon mit 25 g Kaliumpermanganat [2%ige Lösung] dargestellt.

Die Hauptmenge des erhaltenen Glykols destillierte unter 15 mm bei 137—139° über und war schwach gelblich gefärbt. Die Ausbeute betrug etwa 10 g. Trotz längeren Stehens im Eisschrank wollte der Alkohol nicht erstarren.

Man kochte darauf mit der 10fachen Gewichtsmenge verd. Schwefelsäure unter Rückflußkühlung 5 Stunden.

Das Diketon wurde zweimal im Vakuum destilliert und ging unter 16 mm bei 90—91° über.

Nach Tiemann und Semmler liegt der Siedepunkt unter 23 mm Druck bei 102—106°.

$$\text{Sdp.}_{16} = 90-91°. \; d_4^{20} = 0.9360. \; n_\alpha^{20} = 1.43077.$$
$$\text{Molg.} = 142.1. \; d_4^{23} = 0.9336. \; n_D^{20} = 1.43303.$$

---

[1]) A. **362**, 264.
[2]) B. **35**, 1182.

$n_\alpha = 1.42942$; $n_D = 1.43168$;
$n_\beta = 1.42758$; $n_\gamma = 1.44253$ bei 23°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O_2$	38.98	39.17	0.63	1.01
Gef.	39 27	39,45	0.65	1.04
EM	+0.29	+0.28	+0.02	+0.03
EΣ	+0.20	+0.20	+2%	+3%

Das Präparat, welches man durch Oxydation mit Ozon erhalten, war also offenbar verunreinigt. Zur sicheren Identifizierung suchte man die Semikarbazone der beiden Produkte darzustellen.

0.830 g nach der Harries'schen[1]) Vorschrift gewonnenes Dimethylacetonylaceton wurden mit 0.957 g Semikarbazidchlorhydrat ($1^1/_2$ Mol.) und 0.860 g Kaliumacetat ($1^1/_2$ Mol.) in 3 ccm Wasser gelöst, versetzt. Zum Lösen des Öles gab man etwas absoluten Alkohol zu. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung, und es entstand bald eine kräftige Fällung. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus der 10fachen Gew.-Menge Äthylalkohol erhielt man ein lockeres, schneeweißes Pulver, welches auf Ton gestrichen und einige Zeit schwach erwärmt wurde. Smp. 200—201°.

Auf gleicher Weise führte man das durch Oxydation mit Ozon erhaltene Dimethylacetonylaceton in das Semikarbazon über. Man erhielt ein lockeres, schneeweißes Pulver, das auf Ton gestrichen und erwärmt wurde. Smp. 200—201°.

Ein Gemisch beider Proben schmolz ebenfalls bei 200°—201°. Die Produkte waren somit identisch.

Zum Vergleiche wurde ein Präparat von a-Terpinen untersucht, das von Schimmel & Co. aus Carvon über Chlorcarvenen dargestellt worden war. 50 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden in Vakuum fraktioniert. Eine Fraktion vom Sdp. = 60.6—61.6° wurde optisch untersucht. Für eine zweite Untersuchung wurde der Kohlenwasserstoff nochmals destilliert, und zwar diesmal über einigen Natriumscheibchen. Er ging unter 14 mm bei 62.8—64° über.

[1]) B. **35**, 1182; **34**, 3985; A. **362**, 264.

I. $Sdp._{13} = 60.6-61.6°$. $d_4^{20} = 0.8457$. $n_\alpha^{20} = 1.48160$.
Molg. = 136.1. $n_D^{20} = 1.48595$.
$d_4^{22.6} = 0.8435$, daraus $d_4^{22.8} = 0.8434$.
$n_\alpha = 1.48034$; $n_D = 148435$;
$n_\beta = 1.49479$; $n_\gamma = 1.50559$ bei 22.8°.

II. $Sdp._{14} = 62.8-64°$. $d_4^{20} = 0.8403$. $n_\alpha^{20} = 1.48058$.
$d_4^{22.8} = 0.8381$, daraus $d_4^{22.9} = 0.8380$. $n_D^{20} = 1.48458$.
$n_\alpha = 1.47928$; $n_D = 1.48328$;
$n_\beta = 1.49373$ bei 22.95°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}\vert_2^=$	44.98	45.24	0.89	1.43
Gef. I.	45.86	46.19	1.18	2.04
II.	46.08	46.41	1.18	
EM (im Mittel)	+0.99	+1.06	+0.29	+0.61
$E\Sigma$ (im Mittel)	+0.73	+0.78	+33%	+43%

Thermochemische Untersuchungen.

Daß sich in der Spektrochemie sowohl additive wie konstitutive Einflüsse geltend machen, war für die Konstitutionsaufklärung äußerst wichtig. Auch die Verbrennungswärmen organischer Körper sind, wenn auch weniger deutlich als die optischen Daten von der Konstitution abhängig, und daher — sehr genaues Arbeiten vorausgesetzt — zur Konstitutionsaufklärung zu verwenden.

Berthelot, Stohmann, Thomsen und andere Forscher versuchten die konstitutiven Einflüsse auf Grund der gefundenen Verbrennungswärmen zahlenmäßig darzustellen. Bei der Untersuchung ungesättigter Körper ergaben sich durchwegs relativ hohe Verbrennungswärmen, die Körper sind also, wie aus ihrem chemischen Verhalten hervorgeht, labil., Sie sind additionsfähig, polymerisieren auch leicht, und haben die Tendenz die Doppelbildung zu lösen.

Thomsen ging bei seinen Rechnungen von der Annahme aus, daß die Valenzen des Kohlenstoffes den Valenzen des Wasserstoffs völlig gleichwertig sind und daß in den Kohlenwasserstoffen die Wasserstoffatome mit gleicher Stärke von den Kohlenstoffatomen gebunden werden. Unter dieser Voraussetzung stellte er folgenden Satz auf. „Eine Doppelbindung bewirkt eine um 15465 g cal geringere Wärmeentwicklung bei der Bildung einer Verbindung als diejenige zweier einfachen Bindungen." —

Als Thiele seine Hypothese von den Partialvalenzen aufstellte, vermutete er, daß ein System mit konjugierten Doppelbindungen eine geringere Verbrennungswärme haben muß als ein sonst gleiches System mit nicht konjugierten Doppelbindungen, da ersteres gesättigter ist. Diese Vermutung wurde durch ältere Daten von Stohmann bestätigt. In neuerer Zeit sammeltn K. Auwers, W. A. Roth und F. Eisenlohr weiteres Material. Sie bestimm-

ten z. B. die Verbrennungswärmen von Kohlenwasserstoffen mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen, wie Limonen Dipenten, Sylvestren. Darauf untersuchten sie Isomere mit konjugierten Doppelbindungen, wie a-Phellandren, Carvenen, a-Terpinen. Es stellte sich heraus, daß letztere erheblich geringere Verbrennungswärme hatten als ihre Isomeren mit nicht konjugierten Doppelbindungen. Selbst Verunreinigungen die sich auf optischem Wege nicht mehr bemerkbar machten, waren in manchen Fällen noch in den Werten der Verbrennungswärmen nachzuweisen. Man konnte somit bei Konstitutionsbestimmungen in zweifelhaften Fällen die Verbrennungswärme als ausschlaggebend heranziehen, vorausgesetzt, daß das Material ganz homogen ist, eine oft schwer zu erfüllende Bedingung.

Um weiteres Material zur Thermochemie der Kohlenwasserstoffe mit einer Konjugation zu gewinnen, wurde die Verbrennungswärme der drei von mir dargestellten alkylierten Cyclohexadiene bestimmt. Herrn Professor W. Roth, der mit hierbei behilflich war, sage ich für seine liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Man verbrannte die Substanzen nach dem Verfahren von W. Roth und Wallasch[1]) im Platinschälchen, auf dessen breitem Rand man mit reinem Vaselin von genau bekannter Verbrennungswärme ein Deckgläschen befestigt hatte, um die Kohlenwasserstoffe vor Verdunstung zu schützen. Die Zündung erfolgte durch einen Zündfaden, dessen Ende mit Vaselin auf dem Deckgläschen und dem Rande des Platinschälchens aufgeklebt war. Es standen bei jeder Untersuchung reichliche Mengen zur Verfügung, woraus die besten Anteile zur Bestimmung der Verbrennungswärme entnommen wurden. Die Kohlenwasserstoffe wurden rektificiert und abermals verbrannt. Aus den erhaltenen Werten wurde das Mittel genommen.

1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3 wurde aus 1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-3 durch Kohlensäureabspaltung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

[1]) Im einzelnen noch nicht publiziert; vgl. Diss. von Wallasch, Greifswald 1913.

$Sdp._{13} = 29.8-30°$.	10665 gr cal pro gr
Rektifiziert: $Sdp._{11} = 28.5-29.5°$.	10649 gr cal pro gr
	Mittel: 10657 ± 8 gr cal pro gr

1152.0 kg. Cal. pro Mol. bei konstantem Volumen; bei konstantem Druck 1153.7 kg Cal.

1-Methyl-4-äthyl-cyklohexadien-1,3 wurde nach der Aufspaltung mit alkoholischem Ätzkali aus dem übergetriebenen Alkohol durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden.

$Sdp._{14} = 50.9-51.2°$.	10726 gr cal pro gr
Rektifiziert: $Sdp._{12} = 46°$.	10738 gr cal pro gr
	Mittel: 10732 ± 6 gr cal pro gr

1310.5 kg Cal. pro Mol. bei konstantem Volumen; bei konstantem Druck 1312.5 kg Cal.

I. 1-Methyl-4-isopropyl-cyklohexadien-1,3 wurde nach der Aufspaltung mit alkoholischem Ätzkali aus dem überdestillierten Alkohol durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden.

$Sdp._{13\cdot5} = 65.4-66.0°$.	10785 gr cal pro gr
Rektifiziert: Sdp. — = 175—176.2°.	10806 gr cal plo gr
	Mittel: 10796 ± 11 gr cal pro gr

1469.7 kg Cal. pro Mol bei konstantem Volumen; bei konstantem Druck 1472.0 kg Cal.

II. 1-Methyl-4-isoprophyl-cyclohexadien-1,3 wurde von Schimmel & Co. aus Carvenon über das Chlorcarvenen dargestellt. Es wurde einmal ohne, das zweite mal über Natrium destilliert.

$Sdp._{14} = 62.8-64°$.	10642 gr cal pro gr
Dasselbe Destillat.	10619 gr cal pro gr
	Mittel: 10631 ± 12 gr cal pro gr

1447.2 kg Cal. pro Mol. bei konstantem Volumen; bei konstantem Druck 1449,5 kg Cal.

III. Ein ebenso von K. Auwers und Lange dargestelltes a-Terpinen Präparat, das aber inhomogen war, zeigte folgende Werte:

1. $Sdp._{10} = 57-59°$.	10681 gr cal pro gr
2. $Sdp._{10} = 59-61°$.	10622 gr cal pro gr
	10652 ± 30 gr cal pro gr

Eine früher von K. Auwers, W. Roth und F. Eisenlohr angegebene Zahl ist erheblich zu klein, da die Substanz ohne Schutz gegen Verdampfung verbrannt auf der folgenden Seite zusammengestellt ist.

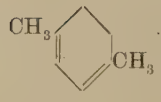
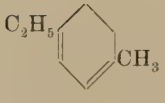
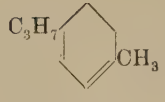
Um die einzelnen Werte übersichtlicher vergleichen zu können sind die Daten auf der folgenden Seite zusammengestellt.

Bei der Untersuchung homologer Reihen vermuteten Stohmann, Berthelot und Thomsen, daß ‚bei der Zunahme des Moleküls um CH_2 die Verbrennungswärme um eine konstanten Betrag wachse. Als sich die Untersuchungsmethoden verfeinerten, fand man, daß dieser Betrag nicht absolut konstant ist. Für das Inkrement CH_2 rechnete Stohmann mit dem Wert 155—157, während in neuester Zeit größere Schwankungen nämlich zwischen etwa 152 und 157 gefunden wurden. Bei den fraglichen Kohlenwasserstoffen wurde für das Inkrement der Wert 159 gefunden, der gegenüber frühere Beobachtungen reichlich hoch erscheint.

Im Ganzen kann man sagen, daß bei richtiger Eichung der Apparatur und genauer Arbeit die höchsten Werte die zuverlässigsten sind . Denn die einzige Fehlerquelle, die zu große Werte finden läßt, ist ein Gehalt an wasserstoffreicheren, gesättigteren Verbindungen. Diese Fehlerquelle scheint mir aber bei der Darstellungsweise meiner Diene ausgeschlossen, sodaß wir die obigen Zahlen bis auf weiteres für richtig ansehen werden, auch wenn sie mit älteren Werten für unkonjugierte oder gestört konjugierte Isomere schlecht zusammengehen. Daß endozyklische Diene verhältnismäßig instabile Gebilde sind, die also eine relative groß Verbrennungswärme besitzen, geht aus älteren Untersuchungen von Stohmann und Zubow über hydrierte Benzole deutlich hervor. Roth und Auwers haben in einer noch nicht publizierten Arbeit jene alten Untersuchungen wieder aufgenommen; eine genaue Diskussion aller vorliegenden Zahlen ergibt, daß die oben aufgeführten Werte gut in die Reihen Xylol und Hydrierungsprodukte bezw. höher alkylierte Benzole und deren Hydroprodukte hineinpassen. Für absolut einwandfrei können wir die obigen Zahlen allerdings noch nicht halten, dazu sind die Differenzen zwischen den für die Homologen gefundenen Zahlen zu groß.

Die sehr starken Schwankungen der für das Terpen bei verschiedenen Herstellungsarten gefundenen Verbrennungswärmen zeigen, wie schwer es bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist, ganz einwandfreies von Isomeren, Polymeren und sauerstoffhaltigen Verunreinigungen freies Material zu erhalten.

Zusammenstellung der Verbrennungswärmen.

Strukturformel	Siedepunkt	Verbrennungswärme in gr cal pro gr	Verbrennungswärme in Kg. Cal pro Mol. bei konst. Volumen.	Differenz
	29.8—30.0°(13ᵃ) 29.5—29.9(11ᵃ)	10657 ± 8	1152.0	158.5
	51.0—51.2°(14ᵃ) 46°(10ᵃ)	10732 + 6	1310.5	159.2
	65.4—66.0° (13.5ᵃ)	10796 ± 11	1469.7	
α-Terpinen aus Carvenon	62.8—64°(14ᵃ)	10631 ± 12	1447.2	

Wodurch der Unterschied in den Verbrennungswärmen der verschiedenen Terpinen-Präparate bedingt ist, läßt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit sagen. Doch ist zu vermuten daß hier eventuelle Polymerisation oder Verunreinigung sauerstoffhaltiger Beimengungen erst in zweiter Linie in Frage kommen; der Hauptgrund wird voraussichtlich der sein, daß in den nach verschiedenen Methoden dargestellten Präparaten wechselnde Gemische isomerer Cyclohexadiene vorliegen.

Vorliegende Arbeit wurde Weihnachten 1911 im Chemischen Institut der Universität Greifswald begonnen und Pfingsten 1913 abgeschlossen.

Für die liebenswürdige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Robert Hinterseber, katholischer Konfession, österreichischer Staatsangehöriger, wurde am 25. Juni 1888 als Sohn des Fabrikanten Johann Hinterseber und seiner Ehefrau Crescenz, geb. Mayr, zu Imst in Tirol geboren.

Ich besuchte das Gymnasium Stella Matutina in Feldkirch, das ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf genügte ich meiner aktiven Dienstpflicht im 3. Regimente der Tiroler Kaiserjäger. Ich studierte dann Chemie an den Universitäten

Greifswald: W.-S. 1908 bis S.-S. 1909;
München: W.-S. 1909;
Greifswald: S.-S. 1910 bis S.-S. 1913.

An der Universität Greifswald begann ich Weihnachten 1911 vorliegende Arbeit und schloß sie Pfingsten 1913 ab.

Das Rigorosum bestand ich zu Marburg am 17. Januar 1914.

Ich hörte die Kollegien und Praktika folgender Herren Dozenten:

München: v. Groth, Piloty, Schlenk, v. Goebel, v. Baeyer;
Greifswald: v. Auwers, Posner, Roth, Eisenlohr, Strecker, Milch, Schütt, Mie, Starke, Philipp, Scholtz.

Allen meinen verehrten Lehrern möchte ich an dieser Stelle bestens danken.